

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/050673

International filing date: 16 February 2005 (16.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: EP

Number: 04100711.3

Filing date: 24 February 2004 (24.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 01 April 2005 (01.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

04100711.3

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 04100711.3
Demande no:

Anmelde tag:
Date of filing: 24.02.04
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Speciality Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Mit blauen Lasern beschreibbare optische Aufzeichnungsmaterialien

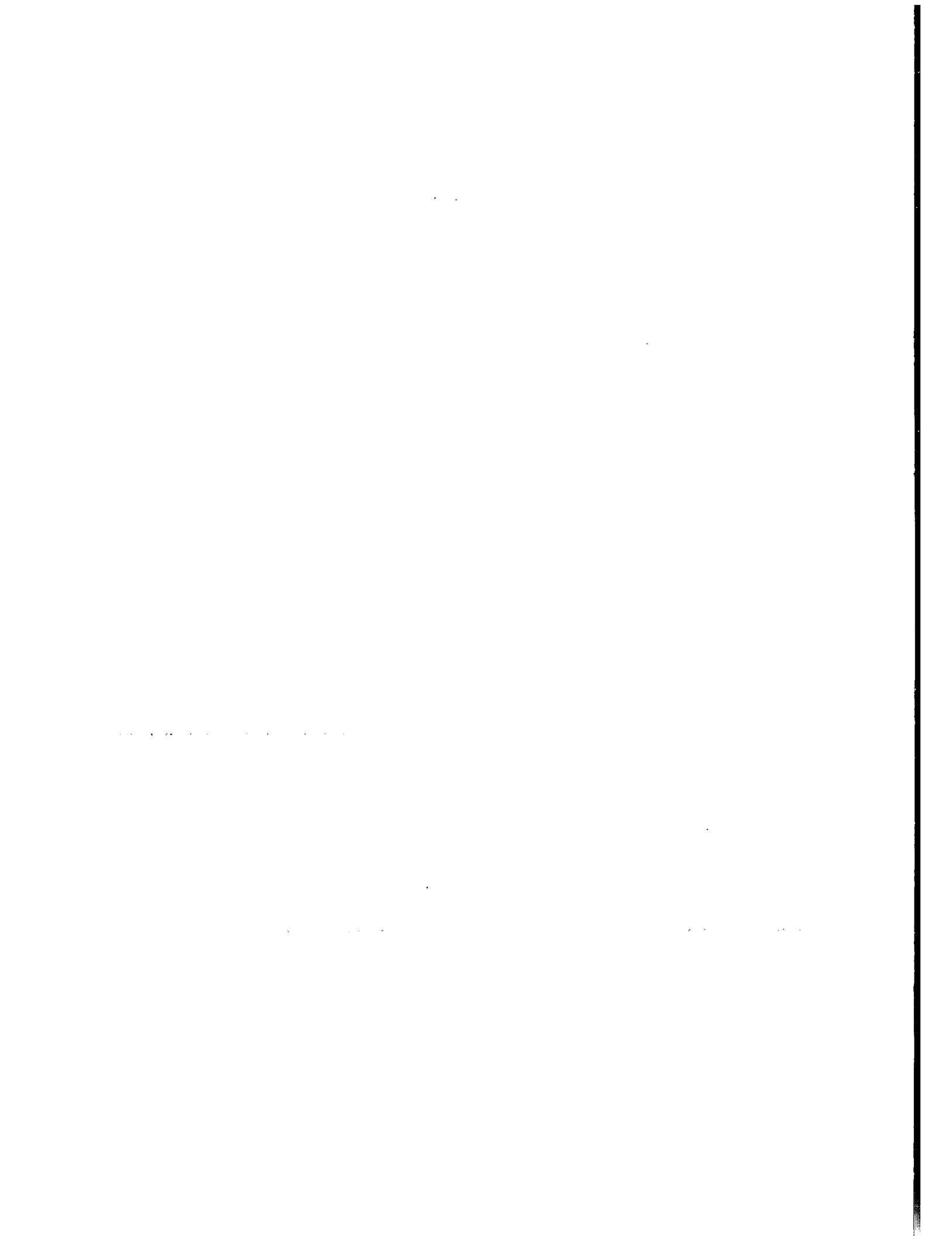
In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

G11B7/24

Am Anmelde tag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI



Mit blauen Lasern beschreibbare optische Aufzeichnungsmaterialien

Die Erfindung betrifft neue optische Aufzeichnungsmaterialien, welche eine ausgezeichnete Aufnahme- und Wiedergabequalität insbesondere bei einer Wellenlänge von 350-500 nm aufweisen. Aufnahme- und Wiedergabe können sehr

5 vorteilhaft mit hoher Sensitivität bei der gleichen Wellenlänge stattfinden, und die erreichbare Speicherdichte ist deutlich höher, als bei bekannten Materialien. Zusätzlich sind die erfindungsgemässen Materialien vor und nach der Aufzeichnung sehr gut lagerfähig, auch unter besonders harschen Bedingungen wie Exposition zu Sonnen- oder Fluoreszenzröhrenlicht, Hitze und/oder hohe

10 10 Feuchtigkeit. Sie lassen sich zudem mit üblichen Beschichtungsverfahren, wie Aufschleudern, einfach und gut reproduzierbar herstellen.

Phthalocyanine sind für ihre guten Eigenschaften bei der optischen Aufzeichnung im nahen Infrarotbereich bekannt.

Unter den dafür vorgeschlagenen substituierten Phthalocyaninen gibt es auch

15 solche, deren Zentralatom ein 3- oder mehrwertiges Halbmetall oder Metall enthalten, der an einen oder mehr weitere Liganden gebunden ist. So offenbaren JP-03/077840 und JP-03/100066 Silicium- beziehungsweise Zinn-phthalocyanine, welche beidseits des Phthalocyaninkerns je eine Acylgruppe am Halbmetall oder Metall aufweisen.

20 JP-A-09/226248 und JP-A-09/226249 offenbaren darüber hinaus auch Titan (eigentlich TiO) und Zirkon als Zentralelemente, wobei in JP-A-09/226249 auch Oxalyreste als Acylliganden des Zentralelements beschrieben sind. In beiden Fällen handelt es sich aber um heikle reversible Systeme, welche den Anforderungen der meisten Benutzer ungenügend gerecht werden.

25 Unter vielen anderen Metallen ist in EP 0381211 Hafnium als Zentralatom erwähnt, allerdings ohne Angabe der möglichen Liganden. SPIE Proceedings 3359, 479-483 (1998) offenbart optische Aufnahmemedien, welche eine Schicht auf unsubstituierten H₂-, V^{IV}O-, Hf^{II}- oder Lu^{II}-phthalocyanin in PTFE aufweisen,

worauf durch Laserablation oder Sublimation Löcher gebildet werden können.

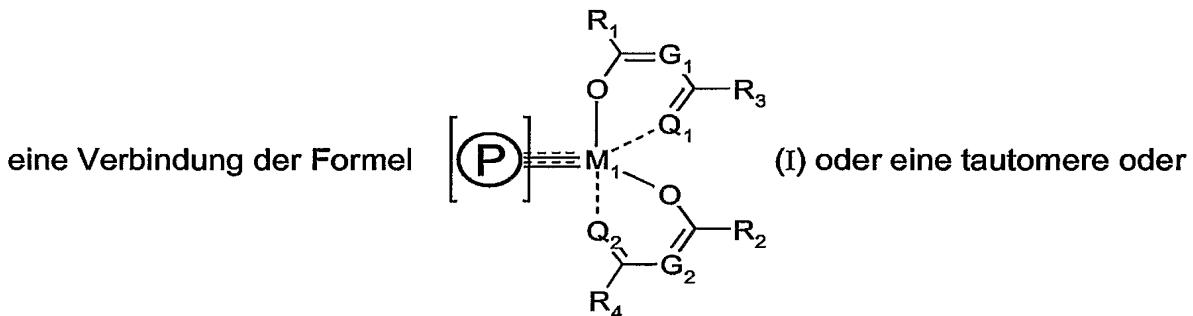
JP-A-61/246091 offenbart, dass hochsubstituierte Phthalocyanine mit Oxo- und Thiometallen als Zentralatome, darunter $\text{Hf}^{\text{IV}}\text{O}$, für die Aufnahme im nahen IR-Bereich geeignet sind.

- 5 Obwohl Phthalocyanine auch bei tieferer Wellenlänge Absorptionsmaxima aufweisen, sind sie jedoch für neuere Systeme wie DVD±R (635 bis 658 nm) oder sogenannte "blaue Laser" (zirka 405 nm) allgemein wenig geeignet. Dennoch schlägt WO-03/019548 Si-, Ge- und Sn-Phthalocyanine mit axialen Halogenid-Liganden vor. Diese Farbmittel müssen aber aufgedampft werden, damit sie in der geeigneten Kristallmodifikation vorliegen. In der Praxis sind jedoch Farbmittel erwünscht, welche durch Schleuderbeschichtung aufgetragen werden können und eine möglichst amorphe Schicht ergeben.
- 10

Weitere mit einem blauen Laser beschreibbare optische Aufzeichnungsmaterialien offenbart ebenfalls WO-03/030158, worin unter anderen auch Di-trimethylsiloxy-zirkon-phthalocyanin und Diethoxy-ruthenium-phthalocyanin auch in diesem Fall durch Sublimation aufgetragen werden. In WO-03/030158 essentiell ist aber in erster Linie nicht das Farbmittel, sondern die Dicke der Deckschicht und die numerische Apertur.

Das der Erfindung zugrunde liegende Problem war ein optisches Aufzeichnungsmedium mit hoher Informationsdichte, Empfindlichkeit und Datensicherheit. Dieses Aufzeichnungsmedium sollte robust, beständig und einfach zu gebrauchen sein. Darüber hinaus sollte es als Massenprodukt billig herstellbar sein sowie möglichst kleine und billige Geräte erfordern. Die überraschende Lösung war die Verwendung von Phthalocyaninen mit robust komplexierten Schwermetallen.

- 20
- 25 Die Erfindung betrifft daher ein optisches Aufzeichnungsmedium, enthaltend ein Substrat, eine Aufzeichnungsschicht und gegebenenfalls eine oder mehrere reflektierende Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufzeichnungsschicht



mesomere Form davon enthält, worin

G_1 und G_2 unabhängig voneinander für $C(R_5)$ oder N stehen;

M_1 ein Lanthanid oder Übergangsmetall der Gruppen 4 bis 10 ist;

5 \textcircled{P} ein Phthalocyanino-diradikal darstellt;

Q_1 und Q_2 unabhängig voneinander für O oder S stehen,

R_1 und R_2 unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_6

substituiertes $C_1\text{-}C_{12}\text{Alkyl}$, $C_3\text{-}C_{12}\text{Cycloalkyl}$, $C_2\text{-}C_{12}\text{Alkenyl}$, $C_3\text{-}C_{12}\text{Cycloalkenyl}$ oder

10 für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_7 substituiertes $C_6\text{-}C_{10}\text{Aryl}$, $C_1\text{-}C_9\text{Heteroaryl}$, $C_7\text{-}C_{12}\text{Aralkyl}$ oder $C_2\text{-}C_{12}\text{Heteroaralkyl}$ stehen;

R_3 und R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Hydroxy, $S\text{-}R_8$, $O\text{-}R_8$, $O\text{-}CO\text{-}R_8$, $OCOOR_8$, NH_2 , $NH\text{-}R_8$, NR_8R_9 , $NHCOR_8$, NR_8COR_{10} , $NHCOOR_8$,

15 NR_8COOR_{10} , Ureido, $NR_8\text{-}CO\text{-}NHR_{10}$, für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_6 substituiertes $C_1\text{-}C_{12}\text{Alkyl}$, $C_3\text{-}C_{12}\text{Cycloalkyl}$, $C_2\text{-}C_{12}\text{Alkenyl}$, $C_3\text{-}C_{12}\text{Cycloalkenyl}$ oder für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_7 substituiertes $C_6\text{-}C_{10}\text{Aryl}$, $C_1\text{-}C_9\text{Heteroaryl}$, $C_7\text{-}C_{12}\text{Aralkyl}$ oder $C_2\text{-}C_{12}\text{Heteroaralkyl}$ stehen;

jedes R_5 , gegebenenfalls unabhängig von einem anderen R_5 , für Wasserstoff, für

unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_6 substituiertes C_1 - C_{12} Alkyl, C_3 - C_{12} Cycloalkyl,

C_2 - C_{12} Alkenyl, C_3 - C_{12} Cycloalkenyl oder für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_7 substi-

5 tuiertes C_6 - C_{10} Aryl, C_1 - C_9 Heteroaryl, C_7 - C_{12} Aralkyl oder C_2 - C_{12} Heteroaralkyl steht;

wobei R_1 und R_2 , R_2 und R_3 , R_3 und R_4 oder R_1 und R_4 durch ein Bindeglied, oder zwei von R_1 , R_2 , R_3 und R_4 je mit einem der zwei anderen R_1 , R_2 , R_3 und R_4 je zu zweit durch ein Bindeglied verbunden sein können, und jedes Bindeglied eine Direktbindung oder eine Brücke O, S oder $N(R_8)$ ist; oder

10 R_1 bildet mit R_5 von G_1 und/oder R_3 bildet mit R_5 von G_2 einen unsubstituierten oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_7 substituierten, gesättigten, ein- oder mehrfach ungesättigten oder aromatischen 5- oder 6-gliedrigen Ring, welches gegebenenfalls 1, 2 oder 3 identische oder unterschiedliche Heteroatome -O-, -S-, -N= oder $-N(R_8)$ - enthalten

15 kann; und/oder

R_2 bildet mit R_5 von G_1 und/oder R_4 bildet mit R_5 von G_2 einen unsubstituierten oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_6 substituierten, gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring, welches gegebenenfalls 1, 2 oder 3 identische oder

20 unterschiedliche Heteroatome -O-, -S-, -N= oder $-N(R_8)$ - enthalten kann;

R_6 für Halogen, Hydroxy, $O-R_{11}$, $O-CO-R_{11}$, Oxo, $S-R_{11}$, Thioxo, NH_2 , $NH-R_{11}$, $NR_{11}R_{12}$, NH_3^+ , $NH_2R_{11}^+$, $NHR_{11}R_{12}^+$, $NR_{11}R_{12}R_{13}^+$, $NR_{11}-CO-R_{13}$, $NR_{11}COOR_{13}$, Cyano, Formyl, $COO-R_{11}$, Carboxy, Carbamoyl, $CONH-R_{11}$, $CONR_{11}R_{12}$, Ureido, $NH-CO-NHR_{13}$, $NR_{11}-CO-NHR_{13}$, Phosphato, $P(=O)R_{11}R_{13}$, $POR_{11}OR_{13}$, $OPR_{11}R_{13}$,

25 $OPR_{11}OR_{13}$, $P(=O)R_{11}OR_{13}$, $P(=O)OR_{11}OR_{13}$, $OP(=O)R_{11}OR_{13}$, $OP(=O)OR_{11}OR_{13}$, OPO_3R_{11} , SO_2R_{11} , Sulfato, Sulfo, R_{14} , $N=N-R_{14}$ oder unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen substituiertes C_1 - C_8 Alkoxy oder C_3 - C_8 Cycloalkoxy steht;

R_7 , gegebenenfalls unabhängig von anderen R_7 , für R_{15} , Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyano, Hydroxy, $S-R_8$, $O-R_8$, $O-CO-R_8$, $OCOOR_8$, NH_2 , $NH-R_8$, NR_8R_9 , $NHCOR_8$, NR_8COR_{10} , $NHCOOR_8$, NR_8COOR_{10} , Ureido, $NR_8-CO-NHR_{10}$, NH_3^+ , $NH_2R_8^+$, $NHR_8R_9^+$, $NR_8R_9R_{10}^+$, $N=N-R_{15}$, $N=CR_8R_9$, $N=CR_{16}R_{17}$, $C(R_{18})=NR_8$,

5 $C(R_{18})=NR_{16}$, $C(R_{18})=CR_{16}R_{17}$, CHO, $CHOR_8OR_{10}$, COR_9 , $CR_9OR_8OR_{10}$, $CONH_2$, $CONHR_8$, $CONR_8R_9$, SO_2R_8 , SO_3R_8 , SO_2NH_2 , SO_2NHR_8 , $SO_2NR_8R_9$, COOH, $COOR_8$, $B(OH)_2$, $B(OH)(OR_8)$, $B(OR_8)OR_{10}$, Phosphato, $P(=O)R_8R_{10}$, POR_8OR_{10} , $P(=O)R_8OR_{10}$, $P(=O)OR_8OR_{10}$, OPR_8R_{10} , OPR_8OR_{10} , $OP(=O)R_8OR_{10}$, $OP(=O)OR_8OR_{10}$, OPO_3R_8 , Sulfato, Sulfo oder unsubstituiertes oder mit einem

10 oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_6 substituiertes C_1-C_5 Alkyl, C_3-C_6 Cycloalkyl, C_1-C_5 Alkylthio, C_3-C_6 Cycloalkylthio, C_1-C_5 Alkoxy oder C_3-C_6 Cycloalkoxy steht;

R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander für R_{15} , $R_{19}-[O-C_1-C_4alkylen]_m$, $R_{19}-[NH-C_1-C_4alkylen]_m$, oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren,

15 gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Hydroxy, C_1-C_5 Alkoxy oder C_3-C_6 Cycloalkoxy substituiertes C_1-C_8 Alkyl, C_3-C_8 Cycloalkyl, C_2-C_8 Alkenyl oder C_3-C_8 Cycloalkenyl stehen; oder

R_8 und R_9 zusammen mit dem gemeinsam N für unsubstituiertes oder mit C_1-C_4 Alkyl einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder

20 Morphin stehen; oder

R_8 und R_{10} zusammen für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Hydroxy, C_1-C_5 Alkoxy oder C_3-C_6 Cycloalkoxy substituiertes C_2-C_8 Alkylen, C_3-C_8 Cycloalkylen, C_2-C_8 Alkenylen oder C_3-C_8 Cycloalkenylen stehen;

25 R_{11} , R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander für C_1-C_8 Alkyl, C_3-C_8 Cycloalkyl, C_2-C_8 Alkenyl, C_3-C_8 Cycloalkenyl, $R_{19}-[O-C_1-C_4alkylen]_m$, $R_{19}-[NH-C_1-C_4alkylen]_m$, C_6-C_{10} Aryl, C_4-C_9 Heteroaryl, C_7-C_{10} Aralkyl oder C_5-C_9 Heteroaralkyl stehen; oder

R_{11} und R_{12} zusammen mit dem gemeinsam N für unsubstituiertes oder mit

$C_1\text{-}C_4\text{Alkyl}$ einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder Morphin stehen;

R_{14} für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_7 substituiertes $C_6\text{-}C_{12}\text{Aryl}$, $C_4\text{-}C_{12}\text{Heteroaryl}$,

5 $C_7\text{-}C_{12}\text{Aralkyl}$ oder $C_5\text{-}C_{12}\text{Heteroaralkyl}$ steht;

R_{15} für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_{20} substituiertes Phenyl, $C_4\text{-}C_5\text{Heteroaryl}$, $C_7\text{-}C_8\text{Aralkyl}$ oder $C_5\text{-}C_7\text{Heteroaralkyl}$ steht;

R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander für $NR_{11}R_{12}$, CN, CONH_2 , CONHR_8 ,

10 CONR_8R_9 oder COOR_9 stehen;

R_{18} für R_{15} , Wasserstoff, Cyano, Hydroxy, $C_1\text{-}C_{12}\text{Alkoxy}$, $C_3\text{-}C_{12}\text{Cycloalkoxy}$, $C_1\text{-}C_{12}\text{Alkylthio}$, $C_3\text{-}C_{12}\text{Cycloalkylthio}$, Amino, NHR_{13} , $NR_{11}R_{12}$, Halogen, Nitro, Formyl, $\text{COO-}R_{11}$, Carboxy, Carbamoyl, $\text{CONH-}R_{11}$, $\text{CONR}_{11}R_{12}$ oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Hydroxy, $C_1\text{-}C_5\text{Alkoxy}$ oder $C_3\text{-}C_6\text{Cycloalkoxy}$ substituiertes $C_1\text{-}C_8\text{Alkyl}$, $C_3\text{-}C_8\text{Cycloalkyl}$, $C_2\text{-}C_8\text{Alkenyl}$ oder $C_3\text{-}C_8\text{Cycloalkenyl}$ steht; oder

15 R_8 und R_{18} zusammen für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Hydroxy,

20 $C_1\text{-}C_5\text{Alkoxy}$ oder $C_3\text{-}C_6\text{Cycloalkoxy}$ substituiertes $C_2\text{-}C_8\text{Alkylen}$, $C_3\text{-}C_8\text{Cycloalkylen}$, $C_2\text{-}C_8\text{Alkenylen}$ oder $C_3\text{-}C_8\text{Cycloalkenylen}$ stehen;

25 R_{19} für Wasserstoff, $C_1\text{-}C_4\text{Alkyl}$ oder $C_1\text{-}C_3\text{Alkylcarbonyl}$;

R_{20} für Nitro, $\text{SO}_2\text{NHR}_{11}$, $\text{SO}_2\text{NR}_{11}R_{12}$ oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Hydroxy,

25 $C_1\text{-}C_5\text{Alkoxy}$ oder $C_3\text{-}C_6\text{Cycloalkoxy}$ substituiertes $C_1\text{-}C_8\text{Alkyl}$, $C_3\text{-}C_8\text{Cycloalkyl}$, $C_1\text{-}C_8\text{Alkylthio}$, $C_3\text{-}C_8\text{Cycloalkylthio}$, $C_1\text{-}C_8\text{Alkoxy}$ oder $C_3\text{-}C_8\text{Cycloalkoxy}$; und

m für eine Zahl von 1 bis 4 steht.

Geeignete Lanthanid- und Übergangsmetalle sind zum Beispiel Ti, V, Mn, Zr, Nb, Mo, Ru, Ce, Pr, Tb, Hf, W, Re, Os, Ir oder Pt. Besonders zweckmässig werden die erfindungsgemäss Lanthanid- und Übergangsmetalle in der Oxidationsstufe III,

5 IV, V oder VI verwendet, unabhängig von den Ligand-Substituenten jedoch stets bevorzugt die Oxidationsstufe IV, also beispielsweise Ti^{4+} , Zr^{4+} oder Hf^{4+} , ganz besonders Hf^{4+} .

Selbstverständlich können saure Gruppen, wie Carboxy, Sulfo, Sulfato und Phosphato, auch in Form eines Salzes vorliegen, beispielsweise eines Alkali-,

10 Erdalkali-, Ammonium- oder Phosphonium-Salze wie Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , La^{3+} , NH_4^+ , $NH_3R_{11}^+$, $NH_2R_{11}R_{12}^+$, $NHR_{11}R_{12}R_{13}^+$, $NR_8R_{11}R_{12}R_{13}^+$, $PR_8R_{11}R_{12}R_{13}^+$, oder auch ein beliebiges der in US-6,225,024 angegebenen Kationen B-1 bis B-169, auf welche hier ausdrücklich einzeln verwiesen sei.

15 Insbesondere seien als Beispiele von Ammonium- oder Phosphoniumgruppen Ammonium, Methylammonium, Ethylammonium, Isopropylammonium, Dicyclohexylammonium, Tetramethylammonium, Tetraethylammonium, Tetrabutylammonium, Benzyltrimethylammonium, Benzyltriethylammonium, Methyltriocylammonium, Tridodecylmethylammonium, TMPrimene 81-R, TMRosin Amine D,

20 Pentadecylammonium, TMPrimene JM-T, Tetrabutylphosphonium, Tetraphenylphosphonium, Butyltriphenylphosphonium und Ethyltriphenylphosphonium genannt.

Halogen ist Chlor, Brom, Fluor oder Jod, bevorzugt Fluor oder Chlor, insbesondere Fluor an Alkyl (zum Beispiel Trifluormethyl, α,α,α -Trifluorethyl oder perfluorierte Alkylgruppen wie Heptafluorpropyl) und Chlor an Aryl, Heteroaryl oder am Arylteil

25 von Aralkyl oder am Heteroarylteil von Heteroaralkyl.

Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl oder Cycloalkenyl können geradkettig oder verzweigt, oder auch monozyclisch oder polyzyclisch sein. Alkyl ist beispielsweise Methyl, geradkettiges C_2-C_{12} Alkyl oder bevorzugt verzweigtes C_3-C_{12} Alkyl. Alkenyl ist

beispielsweise geradkettiges C₂-C₁₂Alkenyl oder bevorzugt verzweigtes C₃-C₁₂Alkenyl.

Die Erfindung betrifft daher insbesondere auch Verbindungen der Formel (I) enthaltend verzweigtes C₃-C₁₂Alkyl oder verzweigtes C₃-C₁₂Alkenyl, sowie

- 5 optische Aufzeichnungsmaterialien enthaltend diese Verbindungen. C₁-C₁₂Alkyl ist daher zum Beispiel Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, 2-Pentyl, 3-Pentyl, 2,2-Dimethylpropyl, n-Hexyl, n-Octyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 2-Ethylhexyl, Nonyl, Decyl oder Dodecyl bedeuten. C₃-C₁₂Cycloalkyl ist zum Beispiel Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl,
- 10 Trimethylcyclohexyl, Menthyl, Thujyl, Bornyl, 1-Adamantyl oder 2-Adamantyl.

C₂-C₁₂Alkenyl oder C₃-C₁₂Cycloalkenyl sind C₂-C₁₂Alkyl beziehungsweise C₃-C₁₂Cycloalkyl, welches ein- oder mehrfach ungesättigt ist, wobei zwei oder mehr Doppelbindungen gegebenenfalls isoliert oder konjugiert sein können, zum Beispiel Vinyl, Allyl, 2-Propen-2-yl, 2-Buten-1-yl, 3-Buten-1-yl, 1,3-Butadien-2-yl, 2-Cyclo-

- 15 buten-1-yl, 2-Penten-1-yl, 3-Penten-2-yl, 2-Methyl-1-buten-3-yl, 2-Methyl-3-buten-2-yl, 3-Methyl-2-buten-1-yl, 1,4-Pentadien-3-yl, 2-Cyclopenten-1-yl, 2-Cyclohexen-1-yl, 3-Cyclohexen-1-yl, 2,4-Cyclohexadien-1-yl, 1-p-Menthens-8-yl, 4(10)-Thujen-10-yl, 2-Norbornen-1-yl, 2,5-Norbornadien-1-yl, 7,7-Dimethyl-2,4-norcaradien-3-yl oder die verschiedenen Isomeren von Hexenyl, Octenyl, Nonenyl, Decenyl oder
- 20 Dodecenyl.

C₇-C₁₂Aralkyl ist zum Beispiel Benzyl, 2-Benzyl-2-propyl, β -Phenyl-ethyl, α, α -Dimethylbenzyl, ω -Phenyl-butyl oder ω -Phenyl-hexyl. Ist C₇-C₁₂Aralkyl substituiert, so können sowohl der Alkyl- als auch am Aryl-Teil der Aralkyl-Gruppe substituiert sein, wobei letztere Alternative bevorzugt ist.

- 25 C₆-C₁₀Aryl ist zum Beispiel Phenyl, Naphthyl oder Biphenylyl.

C₂-C₉Heteroaryl ist ein ungesättigtes oder aromatisches Radikal mit 4n+2 konjugierten π -Elektronen, beispielsweise 2-Thienyl, 2-Furyl, 2-Pyridyl, 2-Thiazolyl, 2-Oxazolyl, 2-Imidazolyl, Isothiazolyl, Thiadiazolyl, Triazolyl, Tetrazolyl oder ein

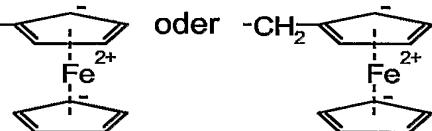
beliebiges sonstiges, aus Thiophen-, Furan-, Pyridin, Thiazol, Thiadiazol, Oxazol, Imidazol, Isothiazol, Triazol, Pyridin- und Benzolringen bestehendes, unsubstituiertes oder mit 1 bis 6 Ethyl, Methyl, Ethylen und/oder Methylen substituiertes Ringsystem, zum Beispiel Benzotriazolyl, bei N-Heterozyklen

5 gegebenenfalls auch in Form derer N-Oxide.

C_2-C_{12} Heteroaralkyl ist beispielsweise mit C_1-C_{11} Heteroaryl substituiertes C_1-C_8 Alkyl.

Darüber hinaus können Aryl und Aralkyl auch mit einem Metall verbundene aromatische Gruppen sein, zum Beispiel in Form an sich bekannter Metallocene von

10 Übergangsmetallen, ganz besonders bevorzugt



Bei der Verbindung der Formel (I) kann es sich auch um ein Anion handeln, welches mit einem Kation neutralisiert ist, zum Beispiel wenn eine oder mehrere Sulfonatgruppen vorhanden sind oder wenn das Metall M₁ eine oder mehrere überschüssige negative Ladungen aufweist, wie in Ce³⁺. Gegenionen sind dann

15 beispielsweise Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺, NH₃R₁₁⁺, NH₂R₁₁R₁₂⁺, NHRR₁₂R₁₃⁺, NR₈R₁₂R₁₃⁺, oder auch 1/2 Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Zn²⁺ oder 1/3 Al³⁺.

Bei der Verbindung der Formel (I) kann es sich auch um ein Kation handeln, welches mit einem anorganischen, organischen oder metallorganischen Anion neutralisiert ist, zum Beispiel wenn eine oder mehrere Ammoniumgruppen

20 vorhanden sind oder wenn das Metall M₁ eine oder mehrere überschüssige positive Ladungen aufweist, wie in V⁵⁺. Beim anorganischen, organischen oder

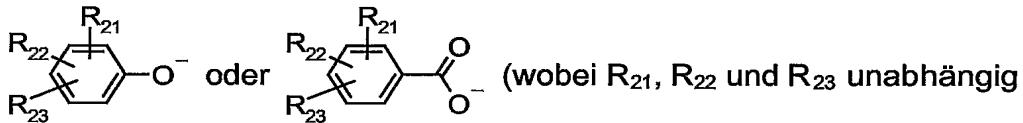
metallorganischen Anion kann es sich gegebenenfalls beispielsweise um das Anion einer mineralischen Säure, der konjugaten Base einer organischen Säure (beispielsweise ein Alkoholat, Phenolat, Carboxylat, Sulfonat oder Phosphonat)

25 oder ein Organometallkomplexanion handeln, beispielsweise Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid, Perchlorat, Periodat, Nitrat, Hydrogencarbonat, 1/2 Carbonat, 1/2 Sulfat, C_1-C_4 Alkylsulfat, Hydrogensulfat, 1/3 Phosphat, 1/2 Hydrogenphosphat,

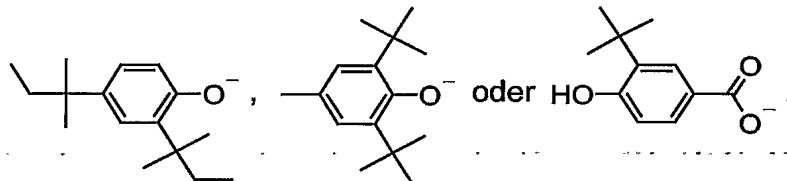
Dihydrogenphosphat, $\frac{1}{2}$ C₁-C₄Alkanphosphonat, C₁-C₄Alkan-C₁-C₁₂alkylphosphonat, Di-C₁-C₄alkylphosphinat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat, Acetat, Trifluoracetat, Heptafluorbutyrat, $\frac{1}{2}$ Oxalat, Methansulfonat, Trifluormethansulfonat, Benzolsulfonat, Tosylat, p-Chlorbenzol-5-sulfonat, p-Nitrobenzolsulfonat, Phenolat, Benzoat oder ein negativ geladener Metallkomplex.

Der Fachmann wird ohne Mühe erkennen, dass er auch andere, ihm bekannte Anionen verwenden kann. $\frac{1}{x}$ anorganisches, organisches oder metallorganisches Anion mit x negativen Ladungen ist selbstverständlich ein mehrfach geladenes 10 Anion, welches mehrere einfach geladene Kationen oder gegebenenfalls auch ein x-fach geladenes Kation neutralisiert, beispielsweise $\frac{1}{2}\cdot\text{SO}_4^{2-}$.

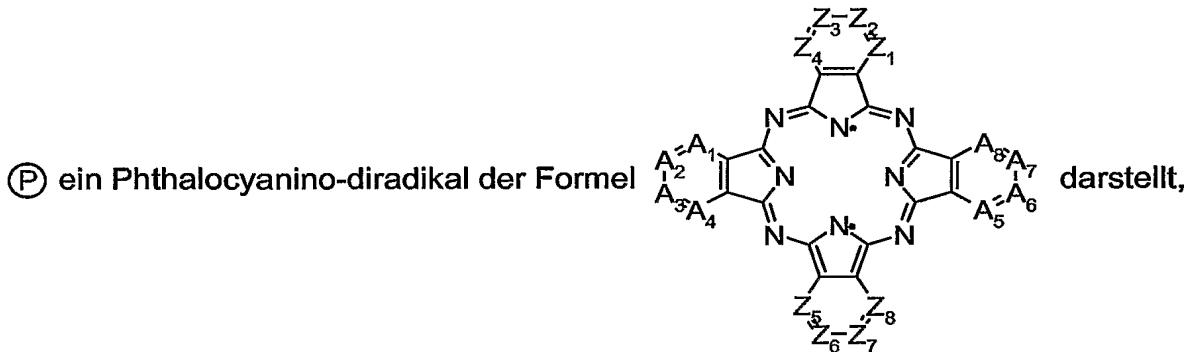
Phenolate oder Carboxylate sind beispielsweise der Formel



15 voneinander für Wasserstoff, R₇ oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R₇ substituiertes C₆-C₁₂Aryl, C₄-C₁₂Heteroaryl, C₇-C₁₂Aralkyl oder C₅-C₁₂Heteroaralkyl stehen, zum Beispiel Anionen von mit C₁-C₁₂, insbesondere mit tert.-C₄-C₈ alkylierten Phenolen und Benzoësäuren, wie

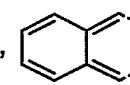
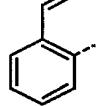


20 Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), worin G₁ und G₂ unabhängig voneinander je für C(R₅) stehen;
M₁ ein Lanthanid oder Übergangsmetall der Gruppen 4 bis 7 ist, besonders bevorzugt Ti, Zr oder Hf, insbesondere Zr und ganz speziell Hf;



worin A_1 bis A_8 und Z_1 bis Z_8 alle unabhängig voneinander N oder CR_{24} , und jedes R_{24} unabhängig von den anderen R_{24} gleich H oder R_7 sind; oder zwei benachbarte R_{24} zusammen unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls

5 identischen oder unterschiedlichen Resten R_7 substituiertes 1,4-Buta-1,3-

dienyen,  oder  worin gegebenenfalls 1 oder 2 C durch N ersetzt

sein können, bedeuten; sowie

Q_1 und Q_2 für O;

R_3 und R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Hydroxy, $S-R_8$, $O-R_8$, NH_2 ,

10 $NH-R_8$, NR_8R_9 ; unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_6 substituiertes C_1-C_8 Alkyl, C_3-C_8 Cycloalkyl, C_2-C_8 Alkenyl oder C_3-C_8 Cycloalkenyl; oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_7 substituiertes C_6-C_{10} Aryl oder C_1-C_9 Heteroaryl;

15 R_5 für Wasserstoff steht oder einen 5- oder 6-gliedrigen Ring mit R_1 oder R_2 bildet;

R_6 für Halogen, Hydroxy, $O-R_{11}$, $O-CO-R_{11}$, Oxo, NH_2 , $NH-R_{11}$, $NR_{11}R_{12}$ oder unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen substituiertes C_1-C_4 Alkoxy; und

R_7 für Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato, $S-R_8$, $O-R_8$, NH_2 , $NH-R_8$, NR_8R_9 ,

20 $NHCOR_8$, $N=CR_8R_9$, $N=CR_{16}R_{17}$, CHO, $CHOR_8OR_{10}$, COR_9 , $CONR_8R_9$, SO_2R_8 ,

COOR₈, oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R₆ substituiertes C₁-C₅Alkyl oder C₁-C₅Alkoxy stehen.

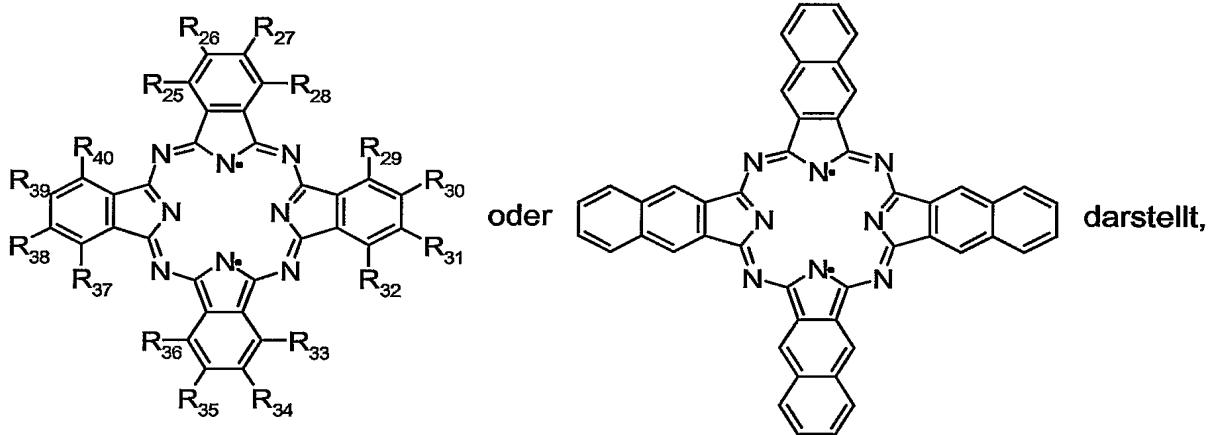
Formel (I) ist so zu verstehen, die die beiden N• Radikale an M₁ gebunden sind,

5 wobei die zwei anderen Isoindol-N von (P) gegebenenfalls zusätzlich mit M₁ koordiniert sein können.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), worin G₁ und G₂ unabhängig voneinander je für C(R₅) stehen;

M₁ Ti, Zr oder Hf, ganz besonders bevorzugt Zr und insbesondere Hf ;

10 (P) ein Phthalocyanino-diradikal der Formel



worin R₂₅ bis R₄₀ alle unabhängig voneinander H, Halogen, O-R₈, S-R₈, O-CO-R₈, NH-R₈, NR₈R₉, CH₂OR₁₁, CH₂NR₁₁R₁₂, C(R₁₈)=CR₁₆R₁₇, CHO, CHOR₈OR₁₀, C(R₁₈)=NR₈, COR₉, CR₉OR₈OR₁₀, CN, COOH, COOR₈, CONH₂, CONHR₈,

15 CONR₈R₉, SO₂R₈, SO₂NH₂, SO₂NHR₈, SO₂NR₈R₉, SO₃R₈, SiR₈R₉R₁₀, POR₈OR₁₀, P(=O)R₈R₁₀, P(=O)R₈OR₁₀, P(=O)OR₈OR₁₀, P(=O)(NH₂)₂, P(=O)(NHR₈)₂, P(=O)(NR₈R₉)₂, OPR₈R₁₀, OPR₈OR₁₀, OP(=O)R₈OR₁₀, OP(=O)OR₈OR₁₀ oder OPO₃R₈, ganz besonders bevorzugt H, Halogen, O-R₈, O-CO-R₈, NH-R₈, NR₈R₉, CH₂OR₁₁ oder CH₂NR₁₁R₁₂ bedeuten; sowie

Q₁ und Q₂ für O;

R₁ und R₂ unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R₆ substituiertes C₁-C₅Alkyl oder C₂-C₅Alkenyl, oder für unsubstituiertes oder mit einem oder

5 mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R₇ substituiertes Phenyl oder C₂-C₅Heteroaryl;

R₃ und R₄ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Hydroxy, S-R₈, O-R₈, NH₂, NH-R₈, NR₈R₉, unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R₆ substituiertes C₁-C₅Alkyl oder

10 C₂-C₅Alkenyl, oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R₇ substituiertes Phenyl;

R₅ für Wasserstoff steht oder einen 5- oder 6-gliedrigen Ring mit R₁ oder R₂ bildet;

R₆ für Halogen, Hydroxy, O-R₁₁, Oxo, NH₂, NH-R₁₁ oder NR₁₁R₁₂; und

R₇ für Halogen, Nitro, Cyano, O-R₈, NH-R₈, NR₈R₉, CHO, CHOR₈OR₁₀, COR₉,

15 CONR₈R₉, SO₂R₈, COOR₈, oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R₆ substituiertes C₁-C₅Alkyl oder C₁-C₅Alkoxy stehen.

Die Aufzeichnungsschicht enthält zweckmässig eine Verbindung der Formel (I) oder ein Gemisch solcher Verbindungen als Hauptbestandteil, beispielsweise

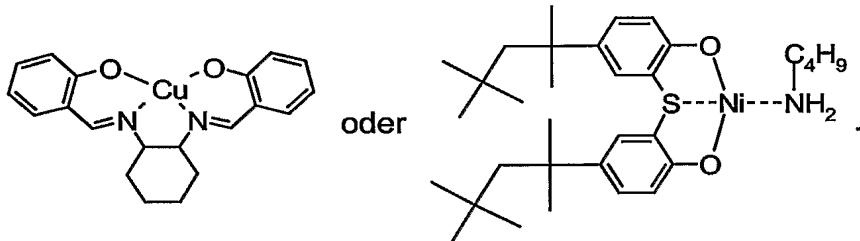
20 mindestens 30 Gew.-%, bevorzugt mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-%. Weitere übliche Bestandteile sind möglich, wie zum Beispiel andere Chromophore (beispielsweise solche, welche in WO-01/75873 offenbart sind, oder sonstige mit Absorptionsmaximum bei 300 bis 1000 nm), Stabilisatoren, ¹O₂-, Triplet- oder Lumineszenzlöscher ("quencher"),

25 Schmelzpunkt niedriger, Zersetzungsbeschleuniger oder alle andere Additive, welche in optischen Aufzeichnungsmitteln bereits beschrieben wurden. Bevorzugt werden gegebenenfalls Stabilisatoren oder Fluoreszenzlöscher zugegeben.

Enthält die Aufzeichnungsschicht weitere Chromophore, so soll bevorzugt die Menge dieser Chromophore klein sein, so dass deren Absorption bei der Wellenlänge des Inversionspunktes der langwelligsten Flanke der Absorption der gesamten festen Schicht einen Bruchteil der Absorption der reinen Verbindung der

- 5 Formel (I) in der gesamten festen Schicht bei derselben Wellenlänge beträgt, zweckmäßig höchstens $\frac{1}{3}$, bevorzugt höchstens $\frac{1}{5}$, besonders bevorzugt höchstens $\frac{1}{10}$. Das Absorptionsmaximum ist bevorzugt höher als 425 nm, besonders bevorzugt höher als 500 nm, oder liegt gegebenenfalls auch tiefer als das Absorptionsmaximum der reinen Verbindung der Formel (I).
- 10 Stabilisatoren, $^1\text{O}_2^-$, Triplet- oder Lumineszenzlöscher sind zum Beispiel Metallkomplexe von N oder S enthaltenden Enolaten, Phenolaten, Bisphenolaten, Thiolaten, Bisthiolaten oder von Azo-, Azomethin- oder Formazanfarbstoffen, wie Bis(4-dimethylaminodithiobenzil)nickel [CAS N° 38465-55-3], [®]Irgalan Bordeaux EL, [®]Cibafast N oder ähnliche Verbindungen, gehinderte Phenole und ihre
- 15 Derivate (gegebenenfalls auch als Gegenionen X), wie [®]Cibafast AO, o-Hydroxy-phenyl-triazole, -triazine oder andere UV-Absorber, wie [®]Cibafast W oder [®]Cibafast P oder gehinderte Amine (TEMPO oder HALS, auch als Nitroxide oder NOR-HALS, gegebenenfalls auch als Gegenionen X), ferner als Kationen Diimmonium-, ParaquatTM- oder OrthoquatTM-Salze, wie [®]Kayasorb IRG 022, [®]Kayasorb IRG 040,
- 20 gegebenenfalls auch als Radikalionen wie N,N,N',N'-Tetrakis(4-dibutylamino-phenyl)-p-phenylenamine-ammonium-hexafluorophosphat, -hexafluoroantimonat oder -perchlorat. Die letzteren sind von Organica (Wolfen / DE), [®]Kayasorb-Marken von Nippon Kayaku Co., Ltd. und [®]Irgalan- sowie [®]Cibafast-Marken von Ciba Spezialitätenchemie AG erhältlich.
- 25 Viele solche Strukturen sind bekannt, teilweise auch in Zusammenhang mit optischen Aufzeichnungsmedien, beispielsweise aus US-5,219,707, JP-A-06/199045, JP-A-07/76169, JP-A-07/262604 oder JP-A-2000/272241. Es kann sich dabei zum Beispiel um Salze der zuvor offenbarten Metallkomplex-anionen mit beliebigen, beispielsweise den zuvor offenbarten Kationen handeln,
- 30 oder auch um Metallkomplexe genannt, illustriert zum Beispiel durch die

Verbindungen der Formel



Der Fachmann weiss aus anderen optischen Informationsmedien oder wird ohne Mühe erkennen, welche Additive in welcher Konzentration für welchen Zweck

5 besonders gut geeignet sind. Geeignete Konzentrationen von Additiven sind beispielsweise von 0,001 bis 1000 Gew.-%, bevorzugt von 1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Aufzeichnungsmittel der Formel (I).

Die erfindungsgemässen optischen Aufzeichnungsmaterialien weisen hervorragende spektrale Eigenschaften der festen, amorphen Aufzeichnungsschicht auf.

10 Der Brechungsindex ist ausserordentlich hoch. Dank einer für solche Verbindungen überraschend geringen Aggregationstendenz im Feststoff ist die Absorptionsbande schmal und intensiv, mit besonders hoher Steilheit der Absorptionsbande auf der langwelligen Seite. Kristallite werden unerwartet und sehr vorteilhaft nicht oder nur in vernachlässigbarem Mass gebildet. Die Reflektivität der Schichten im Bereich 15 der Schreib- und Lesewellenlänge ist im unbeschrifteten Zustand sehr hoch.

Ein ganz besonderer Vorteil der erfindungsgemässen optischen Aufzeichnungsmaterialien ergibt sich daraus, dass fehlerfreies Schreiben sehr präziser, gut lesbarer Marken möglich ist. Die erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen zersetzen zudem unter Einwirkung von blauer Laserstrahlung oberhalb einer

20 sicheren Schwelle rasch und irreversibel in einem schmalen Temperaturbereich, so dass das Schreiben der Marken erleichtert wird, jedoch ohne dass die einmal beschriebenen Medien beim Lesen der Information oder durch Lagerungseffekte, beispielsweise Sonnenexposition, verändert werden.

Dank diesen hervorragenden Schichteigenschaften ist eine schnelle optische

Aufzeichnung mit hoher Empfindlichkeit, hoher Reproduzierbarkeit und geometrisch sehr genauen Markenabgrenzungen möglich, wobei sich der Brechungsindex, die Absorption und die Reflektivität stark ändern, was einen hohen Kontrast ergibt. Die Abweichungen der Markenlängen und Intervalldistanzen

5 ("jitter") sind sehr klein. Das ermöglicht eine hohe Speicherdichte durch einen dünneren Aufzeichnungskanal mit geringerem Spurabstand ("pitch"). Zudem werden die aufgezeichneten Daten mit erstaunlich kleiner Fehlerrate wiedergegeben, so dass die Fehlerkorrektur nur wenig Speicherplatz erfordert.

Dank der ausgezeichneten Löslichkeit, auch in apolaren Lösungsmitteln, können 10 Lösungen auch mit hoher Konzentration ohne störenden Ausfällungen beispielsweise beim Lagern verwendet werden, so dass Probleme bei der Aufschleuderung weitgehend entfallen. Dies gilt insbesondere für Verbindungen enthaltend verzweigtes C₃-C₈Alkyl.

Aufnahme und Wiedergabe können bei der gleichen Wellenlänge erfolgen. Es 15 braucht daher vorteilhaft eine einfache Optik mit einziger Laserquelle von zweckmäßig 350 bis 500 nm, bevorzugt 370 bis 450 nm. Besonders bevorzugt ist im UV-Bereich von 370 bis 390 nm, insbesondere etwa 380 nm, oder insbesondere am Rande des sichtbaren Bereiches von 390 bis 430 nm, insbesondere etwa 405±5 nm. Im Bereich von kompakten, blauen oder violetten Laserdioden (wie 20 Nichia GaN 405 nm) mit Optik hoher numerischer Apertur können die Marken so klein und die Spuren so eng dimensioniert sein, dass bis zu etwa 20 bis 25 Gb pro Aufzeichnungsschicht auf einer 120 mm Scheibe ("disc") erreichbar sind. Bei 380 nm kann man mit Indium dotierten UV-VCSELs (Vertical-Cavity Surface-Emitting Laser) verwenden, welche Laserquelle bereits als Prototyp existiert [Jung 25 Han et al., vgl. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 5S1, W6.2 (2000)].

Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Aufzeichnung oder Wiedergabe von Daten, dadurch gekennzeichnet, dass die Daten auf einem erfindungsgemässen optischen Aufzeichnungsmedium bei einer Wellenlänge von 350 bis 500 nm aufgezeichnet oder wiedergegeben werden.

Das Aufzeichnungsmedium lehnt sich am Aufbau bekannter Aufzeichnungsmedien an und ist zum Beispiel denjenigen analog, welche zuvor erwähnt wurden. Es kann beispielsweise aus einem transparenten Substrat, einer Aufzeichnungsschicht, enthaltend mindestens eine Verbindung der Formel (I), einer Reflektorschicht und

5 einer Deckschicht aufgebaut sein, wobei das Einschreiben und Auslesen durch das Substrat erfolgt.

Geeignete Substrate sind zum Beispiel Gläser, Mineralien, Keramiken und duroplastische oder thermoplastische Kunststoffe. Bevorzugte Träger sind Gläser und homo- oder copolymeren Kunststoffe. Geeignete Kunststoffe sind zum Beispiel

10 thermoplastische Polycarbonate, Polyamide, Polyester, Polyacrylate und Polymethacrylate, Polyurethane, Polyolefine, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenfluorid, Polyimide, duroplastische Polyester und Epoxidharze. Besonders bevorzugt sind Polycarbonat-Substrate, die beispielsweise mittels Einspritzverfahren ("injection-moulding") herstellbar sind. Das Substrat kann in reiner Form sein oder auch
15 übliche Additive enthalten, beispielsweise UV-Absorber oder Farbstoffe, wie zum Beispiel in JP-A-04/167239 als Lichtschutz für die Aufzeichnungsschicht vorgeschlagen wird. In letzterem Fall ist es gegebenenfalls, dass der zum Trägersubstrat zugesetzte Farbstoff im Bereich der Einschreib-Wellenlänge (Emissionswellenlänge des Lasers) keine oder höchstens eine geringe Absorption
20 aufweist, bevorzugt bis maximal etwa 20% des auf die Aufzeichnungsschicht fokussierten Laserlichtes.

Zweckmäßig ist das Substrat in mindestens einem Teil des Bereichs von 350 bis 500 nm transparent, so dass es für beispielsweise mindestens 80% des darauf fallenden Lichtes der Einschreib- oder Auslesewellenlänge durchlässig ist. Das

25 Substrat weist zweckmäßig eine Dicke von 10 µm bis 2 mm, bevorzugt von 100 bis 1200 µm, besonders bevorzugt von 600 bis 1100 µm auf, mit einer bevorzugt spiralförmigen Führungsrolle (Spur) auf der Beschichtungsseite, mit einer Rillentiefe von 10 bis 200 nm, bevorzugt 80 bis 150 nm, einer Rillenbreite von 100 bis 400 nm, bevorzugt von 150 bis 250 nm, und einem Abstand zwischen 2 Windungen von 200 bis 600 nm, bevorzugt von 300 bis 450 nm, besonders bevorzugt von

300 bis 350 nm. Rillen verschiedener Querschnittprofile sind bekannt, zum Beispiel rechteckige, trapez- oder V-förmige. Analog zu den bekannten CD-R und DVD-R Medien kann die Führungsrolle zusätzlich eine kleine periodische oder quasiperiodische seitliche Auslenkung ("wobble") erfahren, wodurch die

5 Synchronisation der Drehzahl und die absolute Positionierung des Auslesekopfs ("pick-up") ermöglicht wird. Dieselbe Funktion kann anstelle der Auslenkung oder zusätzlich durch Markierungen zwischen benachbarten Rillen erfolgen ("pre-pits").

Das Aufzeichnungsmittel wird beispielsweise durch Aufschleuderung einer Lösung aufgetragen, wobei eine möglichst amorphe Schicht entstehen soll, deren Dicke

10 auf der Oberfläche ("land") zweckmäßig von 0 bis 40 nm, bevorzugt von 1 bis 20 nm, besonders bevorzugt von 2 bis 10 nm und in der Rille abhängig von der Rillengeometrie zweckmäßig von 20 bis 150 nm, bevorzugt von 50 bis 120 nm, besonders bevorzugt von 60 bis 100 nm betragen.

Als reflektierendes Material für die Reflektorschicht eignen sich besonders Metalle,

15 welche die zur Aufzeichnung und Wiedergabe verwendete Laserstrahlung gut reflektieren, zum Beispiel die Metalle der dritten, vierten und fünften Hauptgruppe und der Nebengruppen des periodischen Systems der chemischen Elemente.

Besonders geeignet sind Al, In, Sn, Pb, Sb, Bi, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt und die

20 Lanthanidenmetalle Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu, sowie deren Legierungen. Besonders bevorzugt ist aus Gründen der hohen Reflektivität und leichten Herstellbarkeit eine reflektierende Schicht aus Aluminium, Silber, Gold oder eine Legierung davon (beispielsweise eine Weissgoldlegierung), aus ökonomischen und ökologischen Gründen insbesondere Aluminium. Die

25 Reflektorschicht hat eine Dicke zweckmäßig von 5 bis 200 nm, bevorzugt von 10 bis 100 nm, besonders bevorzugt von 40 bis 60 nm, wobei auch dickere Reflektorschichten möglich sind, zum Beispiel 1 mm dick oder sogar mehr.

Als Material für die Deckschicht eignen sich hauptsächlich Kunststoffe, die in dünner Schicht entweder direkt oder mit Hilfe von Haftvermittlern auf die

Reflektorschicht aufgebracht werden. Man wählt zweckmässig mechanisch und thermisch stabile Kunststoffe mit guten Oberflächeneigenschaften, die noch modifiziert, zum Beispiel beschrieben werden können. Es kann sich sowohl um duroplastische wie auch um thermoplastische Kunststoffe handeln. Bevorzugt für

- 5 direkt aufgebrachte Deckschichten sind strahlungsgehärtete (zum Beispiel mit UV-Strahlung) Beschichtungen, die besonders einfach und wirtschaftlich herstellbar sind. Strahlungshärtbare Materialien sind in grosser Vielzahl bekannt. Beispiele für strahlungshärtbare Monomere und Oligomere sind Acrylate und Methacrylate von Diolen, Triolen und Tetrolen, Polyimide aus aromatischen Tetracarbonsäuren und
- 10 aromatischen Diaminen mit C₁-C₄Alkylgruppen in mindestens zwei Orthostellungen der Aminogruppen, und Oligomere mit Dialkyl-, zum Beispiel Dimethylmaleimidylgruppen. Bevorzugt für durch Haftvermittler aufgebrachte Deckschichten werden die gleichen Materialien wie für die Substratschicht verwendet, besonders bevorzugt Polycarbonate. Als Haftvermittler werden bevorzugt ebenfalls strahlungshärtbare Monomere und Oligomere verwendet. Anstelle der durch einen Haftvermittler aufgebrachten Deckschicht kann auch ein zweites, eine Aufzeichnungs- und Reflektorschicht enthaltendes Substrat verwendet werden, so dass das
- 15 Aufzeichnungsmedium beidseitig bespielbar ist. Bevorzugt ist ein symmetrischer Aufbau, wobei die beiden Teile reflektorseitig durch einen Haftvermittler direkt oder
- 20 über eine Zwischenschicht zusammengefügt werden.

Bei dieser Aufbauweise spielen an sich die optischen Eigenschaften der Deckschicht, beziehungsweise der Deckmaterialien, im wesentlichen keine Rolle, sofern gegebenenfalls deren Härtung beispielsweise durch UV-Strahlung gewährleistet ist. Die Funktion der Deckschicht ist, die mechanische Festigkeit des

- 25 Aufzeichnungsmediums als Ganzes sowie wenn nötig die mechanische Festigkeit dünner Reflektorschichten zu gewährleisten. Bei genügend stabilem Aufzeichnungsmedium, zum Beispiel in Anwesenheit einer dicken Reflektorschicht, kann man daher sogar auf die Deckschicht ganz verzichten. Die Dicke der Deckschicht hängt von der Dicke des gesamten Aufzeichnungsmediums ab,
- 30 welches bevorzugt maximal etwa 2 mm dick sein sollte. Bevorzugt weist die Deckschicht eine Dicke von 10 µm bis 1 mm auf.

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmedien können auch zusätzliche Schichten aufweisen, wie zum Beispiel Interferenzschichten oder Barrierschichten. Es ist auch möglich, Aufzeichnungsmedien mit mehreren (zum Beispiel zwei bis zehn) Aufzeichnungsschichten aufzubauen. Der Aufbau und die

- 5 Verwendung solcher Materialen sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt sind gegebenenfalls Interferenzschichten, welche zwischen der Aufzeichnungsschicht und der reflektierenden Schicht und/oder zwischen der Aufzeichnungsschicht und dem Substrat angeordnet sind und aus einem dielektrischen Material bestehen, zum Beispiel wie in EP-A-0 353 393 beschrieben aus TiO₂, Si₃N₄, ZnS oder
- 10 Silikonharzen.

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsmedien können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden, wobei je nach verwendeten Materialien und deren Funktionsweise unterschiedliche Beschichtungsmethoden angewandt werden können.

- 15 Geeignete Beschichtungsverfahren sind zum Beispiel Tauchen, Giessen, Streichen, Rakeln und Schleudergiessen, sowie Aufdampfverfahren, die im Hochvakuum durchgeführt werden. Bei der Anwendung von zum Beispiel Giessverfahren werden im allgemeinen Lösungen in organischen Lösungsmitteln verwendet. Bei der Verwendung von Lösungsmitteln ist darauf zu achten, dass die
- 20 verwendeten Träger gegen diese Lösungsmittel unempfindlich sind. Geeignete Beschichtungsverfahren und Lösungsmittel sind zum Beispiel in EP-A-0 401 791 beschrieben.

Die Aufzeichnungsschicht wird bevorzugt durch Aufschleudern einer Farbstofflösung aufgebracht, wobei als Lösungsmittel insbesondere Alkohole, wie

- 25 zum Beispiel 2-Methoxyethanol, Isopropanol oder n-Butanol, Hydroxyketone, wie zum Beispiel Diacetonalkohol oder 3-Hydroxy-3-methyl-2-butanon, Hydroxyester, wie zum Beispiel Milchsäuremethylester oder Isobuttersäuremethylester, oder bevorzugt fluorierte Alkohole, wie zum Beispiel 2,2,2-Trifluorethanol oder 2,2,3,3-Tetrafluor-1-propanol, und Gemische davon, sich bewährt haben. Dank der

ausgezeichneten Löslichkeit kann man aber auch weniger polare oder apolare Lösungsmittel verwenden, beispielsweise Ether, wie Dibutylether, gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe, beispielsweise Tetralin oder t-Butylbenzol, oder gegebenenfalls auch Ketone, wie 2,6-Dimethyl-4-heptanon oder 5-Methyl-

- 5 2-hexanon, insbesondere auch als Gemische oder Mischkomponenten. Wird (im inversen Schichtaufbau) der Farbstoff auf einen metallischen Reflektor beschichtet, so können weiterhin Lösungsmittel verwendet werden, welche gegenüber dem Trägermaterial (Acrylate, Polycarbonat) aggressiv sind, wie chlorierte Kohlenwasserstoffe oder niedere Aromaten, beispielsweise Trichlorethylen, Toluol oder
- 10 Xylol. Weitere geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise in EP-A-0 483 387 offenbart, wobei diese Liste keineswegs vollständig ist sondern der Fachmann beliebige ihm bekannte Lösungsmittel routinemässig ausprobieren wird.

Das Aufbringen der metallischen Reflektorschicht erfolgt bevorzugt durch Zerstäuben ("sputtern") oder Aufdampfen im Vakuum. Diese Techniken sind

- 15 bekannt und in Fachbüchern beschrieben (z.B. J.L. Vossen und W. Kern, "Thin Film Processes", Academic Press, 1978). Man kann vorteilhaft kontinuierlich arbeiten und erreicht eine gute Reflektivität sowie eine hohe Haftfähigkeit der metallischen Reflektorschicht.

Die Aufzeichnung erfolgt nach bekannten Verfahren durch Einschreiben von Pits

- 20 (Marken) fester oder variabler Länge mittels eines modulierten, fokussierten und mit konstanter oder variabler Geschwindigkeit auf der Fläche der Aufzeichnungsschicht geführten Laserstrahls. Das Auslesen der Information erfolgt nach an sich bekannten Methoden durch Registrierung der Veränderung der Reflexion unter Verwendung von Laserstrahlung, zum Beispiel wie in "CD-Player und R-DAT
- 25 Recorder" (Claus Biaesch-Wiepke, Vogel Buchverlag, Würzburg 1992) beschrieben. Die Anforderungen sind dem Fachmann bekannt.

Das erfindungsgemässen Informationen enthaltende Medium stellt insbesondere ein optisches Informationsmaterial vom WORM-Typ dar. Es kann zum Beispiel analog zur CD-R (compact disc - recordable) oder DVD-R (digital video disc – recordable)

in Rechnern verwendet werden, sowie auch als Speichermaterial für Ausweis- und Sicherheitskarten oder für die Herstellung von diffraktiven optischen Elementen, beispielsweise Hologrammen.

Es gibt aber alternativ auch Aufzeichnungsmedien, welche sich von CD-R oder

- 5 DVD-R stark unterscheiden, und worin Aufzeichnung und Wiedergabe nicht durch das Substrat, sondern durch die Deckschicht erfolgen („in-groove recording“). Somit sind die respektiven Rollen der Deckschicht und des Substrats, insbesondere die Geometrie und die optischen Eigenschaften, im Vergleich zum zuvor beschriebenen Aufbau vertauscht. Entsprechende Konzepte sind in
- 10 Proceedings SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 1999, 3864 für digitale Videoaufnahmen in Verbund mit einer blauen GaN Laserdiode mehrfach beschrieben. Bei solchen, für hohe Speicherdichte besonders gut geeignete Aufzeichnungsmedien mit entsprechend kleinen Marken ("pits") ist eine präzise Fokussierung wichtig, so dass der im wesentlichen analoge Herstellungsprozess wesentlich heikler ist.
- 15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) kommen aber auch diesen erhöhten Anforderungen beim inversen Schichtaufbau überraschend gut entgegen. Bevorzugt ist daher ein inverser Schichtaufbau, mit der Schichtabfolge Substrat, Reflektorschicht, Aufzeichnungsschicht und Deckschicht. Die Aufzeichnungsschicht befindet sich also zwischen der Reflektorschicht und der Deckschicht. Eine etwa 50
- 20 bis 400 μm dünne Deckschicht ist besonders zweckmäßig (typischerweise 100 μm bei einer numerischen Apertur von 0.85).

Aufzeichnungs- und Reflektorschichten haben beim inversen Schichtaufbau prinzipiell die gleiche Funktion, wie zuvor angegeben. So wie auch die Rillengeometrie, weisen sie daher üblicherweise Dimensionen innerhalb der zuvor

- 25 angegebenen Bereichen auf.

Besonders hohe Ansprüche, denen die erfindungsgemäss verwendeten Verbindungen erstaunlich gut genügen, stellen sich beim inversen Schichtaufbau beispielsweise beim Aufbringen der Aufzeichnungsschicht auf die metallische Reflektorschicht sowie insbesondere beim Aufbringen einer Deckschicht auf die

Aufzeichnungsschicht, welche letztere ausreichend vor Reibung, Photooxydation, Fingerabdrücke, Feuchtigkeit und anderen Umwelteinflüssen schützen soll und zweckmäßig eine Dicke im Bereich von 0,01 bis 0,5 mm, vorzugsweise im Bereich von 0,05 bis 0,2 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 0,08 bis 0,13 mm

5 aufweist.

Die Deckschicht besteht bevorzugt aus einem Material, dass eine Transmission von 80% oder höher bei der Einschreib-oder Auslesewellenlänge des Lasers zeigt. Als Material für die Deckschicht eignen sich beispielsweise die zuvor angegebenen Materialien, insbesondere aber Polycarbonat (wie Pure Ace® oder Panlite®, Teijin

10 Ltd), Cellulosetriacetat (wie Fujitac®, Fuji Photo Film) oder Polyethylenterephthalat (wie Lumirror®, Toray Industry), wobei Polycarbonat besonders bevorzugt ist. Besonders für direkt aufgebrachte Deckschichten sind strahlungsgehärtete Beschichtungen, wie bereits vorgängig beschrieben, zweckmäßig, zum Beispiel SD347™ (Dainippon Ink).

15 Die Deckschicht kann durch einen geeigneten Haftvermittler direkt auf die feste Aufzeichnungsschicht aufgebracht werden. In einer anderen Ausführungsform wird auf die feste Aufzeichnungsschicht eine zusätzliche, dünne Trennschicht aus einem metallischen, vernetzten metallorganischen oder bevorzugt dielektrischen anorganischen Stoff aufgebracht, zum Beispiel in einer Dicke von 0,001 bis 10 µm,

20 bevorzugt von 0,005 bis 1 µm, besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,1 µm, beispielsweise von 0,05 bis 0,08 µm für dielektrische und von 0,01 bis 0,03 µm für metallische Trennschichten. Trennschichten sowie entsprechende Verfahren sind in WO 02/082438 offenbart, worauf hier ausdrücklich verwiesen sei. Falls erwünscht, können solche Beschichtungen zum Beispiel in gleicher Dicke auch

25 zwischen dem Trägermaterial und der metallischen Reflektorschicht oder zwischen der metallischen Reflektorschicht und der optischen Aufzeichnungsschicht angebracht werden. Dies kann in gewissen Fällen Vorteile bringen, zum Beispiel bei Verwendung eines Silber-Reflektors in Kombination mit schwefelhaltigen Additiven in der Aufzeichnungsschicht.

In einer besonderen Ausführung wird zudem auf die feste Aufzeichnungsschicht eine zusätzliche, dünne Trennschicht aus einem metallischen, vernetzten metallorganischen oder dielektrischen anorganischen Stoff aufgebracht, zum Beispiel in einer Dicke von 0,001 bis 10 μm , bevorzugt von 0,005 bis 1 μm ,

5 besonders bevorzugt von 0,01 bis 0,1 μm . Wegen deren hohen Reflektivität sollen metallische Trennschichten zweckmäßig höchstens 0,03 μm dick sein. Trennschichten sowie entsprechende Verfahren sind in WO 02/082438 offenbart, worauf hier ausdrücklich verwiesen sei.

Einige erfindungsgemäß verwendeten Verbindungen sind aus J. Porphyrins

10 Phthalocyanines 5, 731-734 (2001) und J. Porphyrins Phthalocyanines 6, 114-121 (2002) bekannt.

Analog zu den bekannten Verbindungen können aber auch neue Verbindungen hergestellt werden, welche erfindungsgemäß in optischen Aufzeichnungsmitteln verwendet werden können. Die Erfindung betrifft daher auch neue Verbindungen

15 der Formel (I). Selbstverständlich können auch Mischungen von Verbindungen der Formel (I) verwendet werden.

Anstatt durch Mischung der Komponenten können Gemische besonders vorteilhaft durch Mischsynthese hergestellt werden, wobei beispielsweise zuerst ein Metall und dann ein metallfreies Phthalocyanin zum vorgelegten Gemisch der Liganden

20 der Formel $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ R_1= \\ | \\ OH \\ | \\ G_1 \\ | \\ Q_1 \end{array}$ und $\begin{array}{c} R_4 \\ | \\ R_4= \\ | \\ Q_2 \\ | \\ G_2 \\ | \\ OH \\ | \\ R_2 \end{array}$ zugegeben werden. Die durch

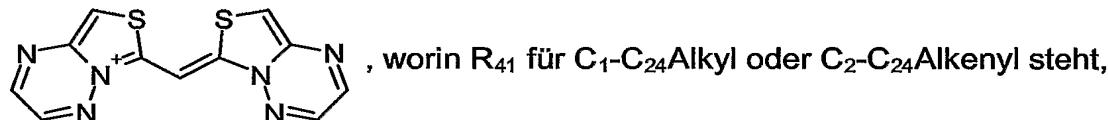
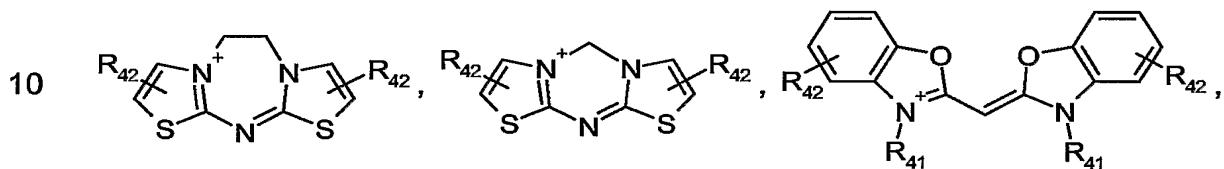
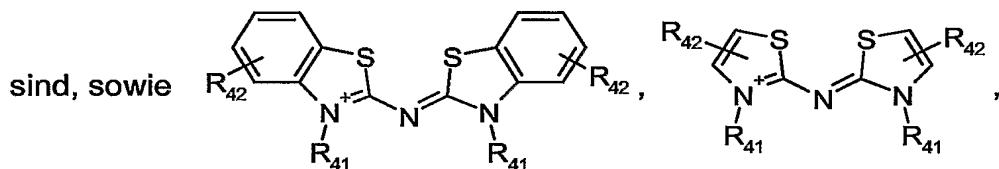
Mischsynthese hergestellten Gemische sind in der Regel etwas besser löslich, als physikalische Gemische, da sie mehr asymmetrische Komponenten enthalten. --

Zusätzlich zu einer oder mehreren Verbindungen der Formel (I) und gegebenenfalls zu üblichen Additiven können die erfindungsgemäßen optischen

25 Aufzeichnungsmedien auch andere Chromophore enthalten, bevorzugt metallfreie Chromophore. Andere Chromophore werden gegebenenfalls in einer Menge von 1 bis 200 Gew.-% zugesetzt, bezogen auf das Total der Verbindungen der Formel

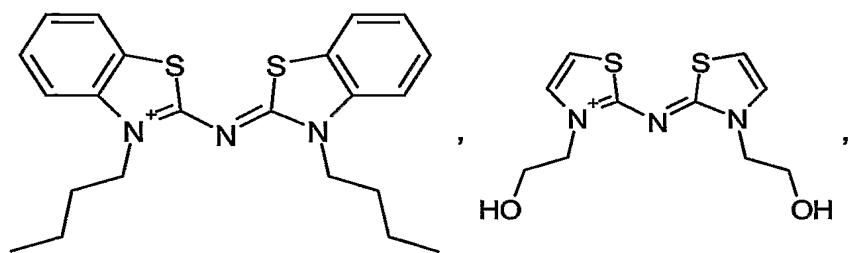
(I). Bevorzugt beträgt die Menge anderer Chromophore von 5 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Total der Verbindungen der Formel (I). Chromophore können Farbstoffe oder UV-Absorber sein, bevorzugt mit ein Absorptionsmaximum zwischen 350 und 400 nm oder bei 5 600 bis 700 nm, zum Beispiel um 380 oder 630 nm.

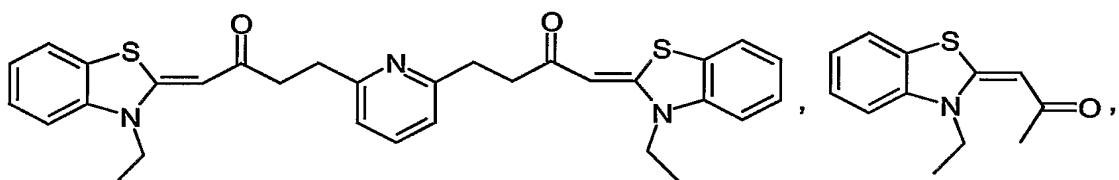
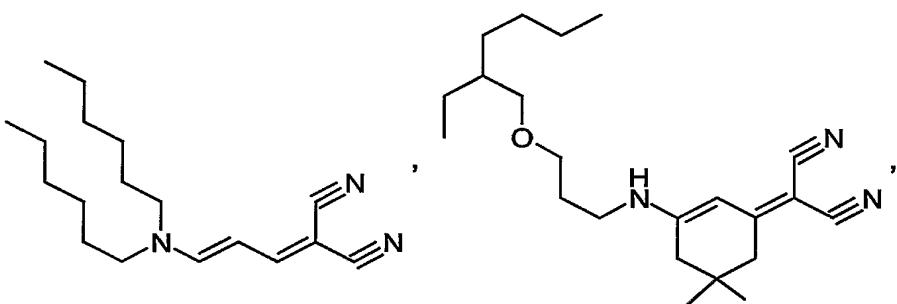
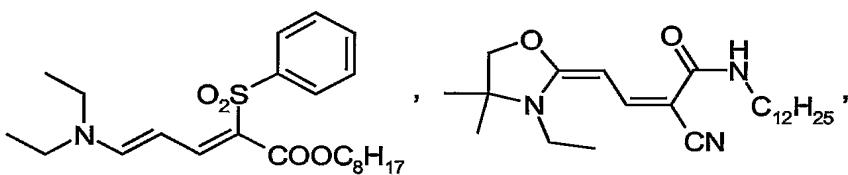
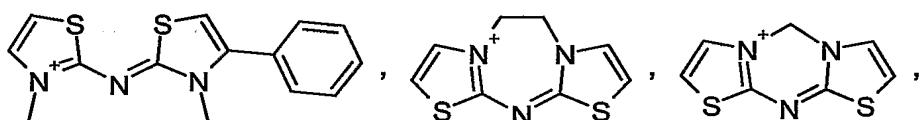
Besonders bevorzugte zusätzliche metallfreie Chromophore sind Cyanine, Azacyanine, Merocyanine und Oxonole sowie und Rhodamine, beispielsweise diejenige, die in WO 04/006878, WO 02/082438 oder EP-A-1083555 offenbart



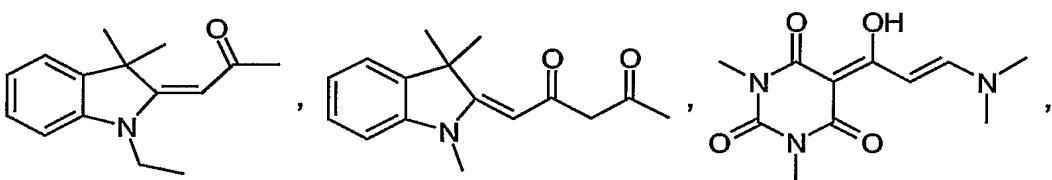
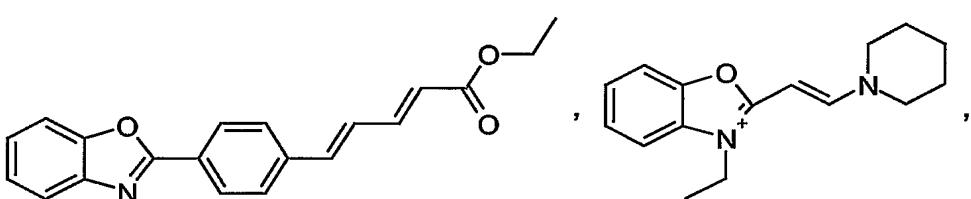
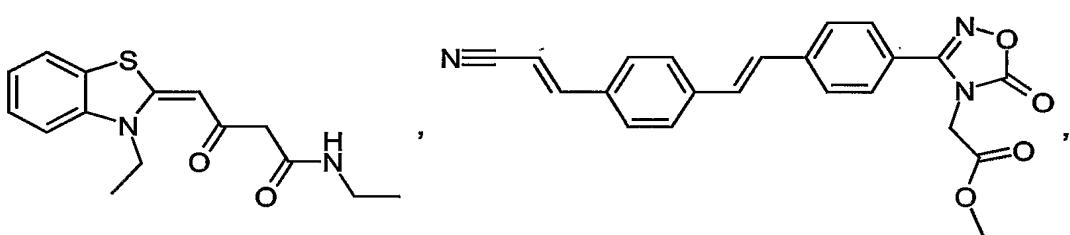
welches unsubstituiert oder gegebenenfalls substituiert sein kann, und R₄₂ ein beliebiges Substituent darstellt. R₄₁ kann zum Beispiel Methyl, Ethyl, Vinyl, Allyl, Isopropyl, n-Butyl, 2-Isopropoxy-ethyl, n-Pentyl, 3-Methyl-butyl, 3,3-Dimethyl-butyl, 2-Ethyl-hexyl, 2-Cyano-ethyl, Furan-2-yl-methyl oder 2-Hydroxy-methyl sein, R₄₂ ist beispielsweise C₆-C₁₀Aryl, C₁-C₂₄Alkyl oder C₂-C₂₄Alkenyl.

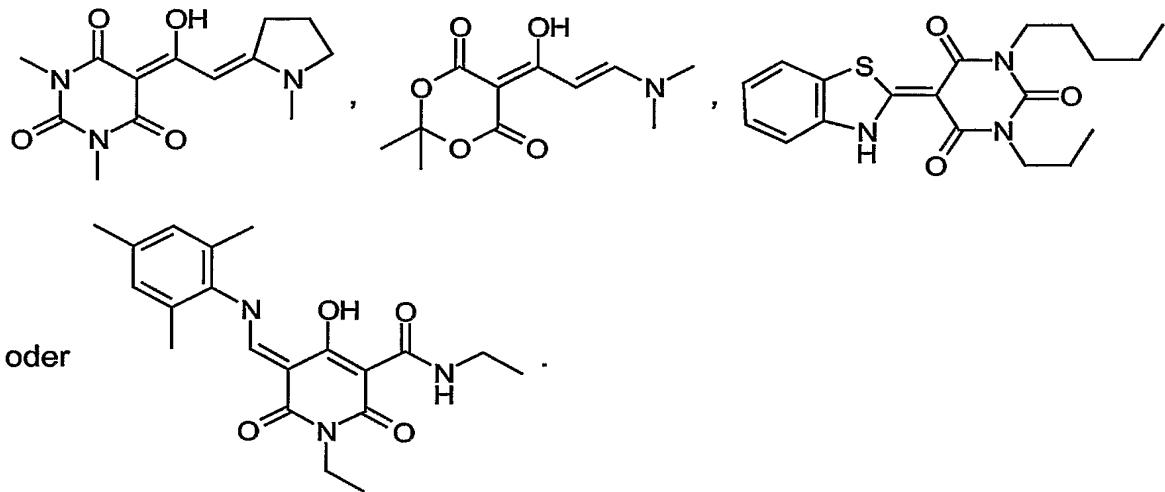
Rein illustrative Beispiele solcher Chromophore sind:





5

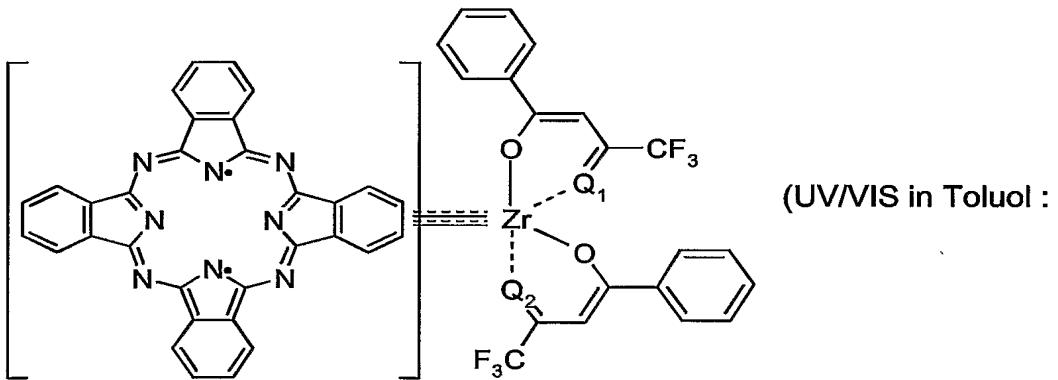




Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne deren Umfang einzuschränken (wo nicht anders angegeben, handelt es sich bei "%" immer um

5 Gewichts-%):

Beispiel 1: 1,0 g der Verbindung der Formel



(UV/VIS in Toluol :

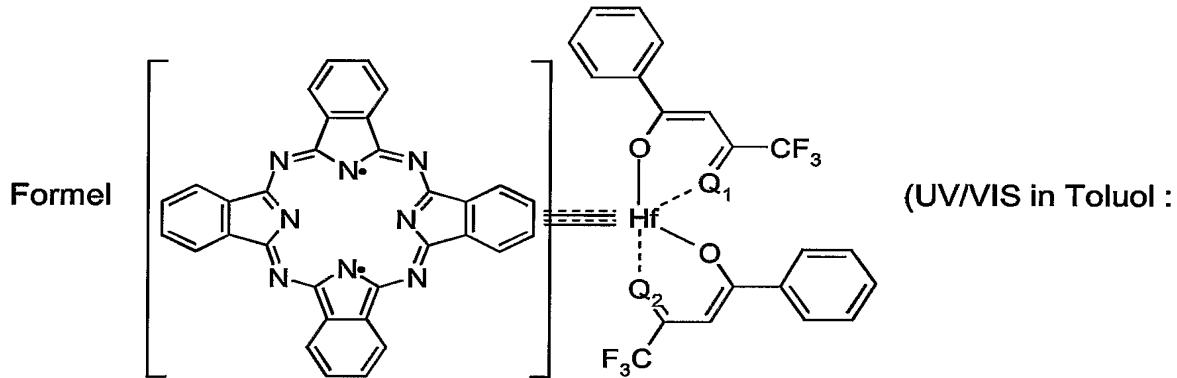
$\lambda_{\max} = 691 \text{ nm, } \varepsilon = 161300 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; $\lambda_{\max} = 334 \text{ nm, } \varepsilon = 138000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

werden in 99 g Toluol gelöst und über einen 0,2 μm Teflonfilter filtriert. Die

10 Farbstofflösung wird anschliessend bei 250 U/min Rotation auf eine 1,2 mm dicke plane Polycarbonatplatte (Durchmesser 120 mm) aufgetragen. Dann wird die Drehgeschwindigkeit auf 1200 U/min erhöht, so dass der Überschuss der Lösung abgeschleudert wird, und eine gleichmässige Feststoffsicht entsteht. Nach dem Trocknen hat die Feststoffsicht eine Absorption von 0,54 bei 355 nm. Mittels

eines optischen Messsystems (ETA-RT, STEAG ETA-Optik) werden die Schichtdicke und der Brechungsindex ermittelt. Bei 405 nm weist die Farbstoffsicht eine Schichtdicke von 29 nm, einen Brechungsindex n von 1,97, und einen Extinktionskoeffizient k von 0,060 auf.

5 Beispiel 2: Man verfährt wie in Beispiel 1, verwendet jedoch die Verbindung der



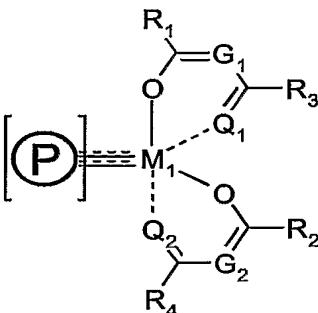
$$\lambda_{\max} = 690 \text{ nm}, \epsilon = 173860 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}; \lambda_{\max} = 334 \text{ nm}, \epsilon = 131800 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Nach dem Trocknen hat die gleichmässige, 33,5 nm dicke Feststoffsicht eine Absorption von 0,45 bei 333 nm. Bei 405 nm weist die Farbstoffsicht einen

10 Brechungsindex n von 1,89 und einen Extinktionskoeffizient k von 0,042 auf.

Patentansprüche:

1. Optisches Aufzeichnungsmedium, enthaltend ein Substrat, eine Aufzeichnungsschicht und gegebenenfalls eine oder mehrere reflektierende Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufzeichnungsschicht eine

5 5 Verbindung der Formel  (I) oder eine tautomere oder

mesomere Form davon enthält, worin

G₁ und G₂ unabhängig voneinander für C(R₅) oder N stehen;

M₁ ein Lanthanid oder Übergangsmetall der Gruppen 4 bis 10 ist;

(P) ein Phthalocyanino-diradikal darstellt;

10 10 Q₁ und Q₂ unabhängig voneinander für O oder S stehen,

R₁ und R₂ unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R₆ substituiertes C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₁₂Cycloalkyl, C₂-C₁₂Alkenyl, C₃-C₁₂Cycloalkenyl oder für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen

15 15 oder unterschiedlichen Resten R₇ substituiertes C₆-C₁₀Aryl, C₁-C₉Heteroaryl, C₇-C₁₂Aralkyl oder C₂-C₁₂Heteroaralkyl stehen;

R₃ und R₄ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Hydroxy, S-R₈, O-R₈, O-CO-R₈, OCOOR₈, NH₂, NH-R₈, NR₈R₉, NHCOR₈, NR₈COR₁₀, NHCOOR₈,

NR₈COOR₁₀, Ureido, NR₈-CO-NHR₁₀, für unsubstituiertes oder mit einem oder

20 20 mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R₆ substituiertes C₁-C₁₂Alkyl, C₃-C₁₂Cycloalkyl, C₂-C₁₂Alkenyl, C₃-C₁₂Cycloalkenyl oder

für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_7 substituiertes $C_6\text{-}C_{10}\text{Aryl}$, $C_1\text{-}C_9\text{Heteraryl}$, $C_7\text{-}C_{12}\text{Aralkyl}$ oder $C_2\text{-}C_{12}\text{Heteroaralkyl}$ stehen;

jedes R_5 , gegebenenfalls unabhängig von einem anderen R_5 , für Wasserstoff, für

5 unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_6 substituiertes $C_1\text{-}C_{12}\text{Alkyl}$, $C_3\text{-}C_{12}\text{Cycloalkyl}$, $C_2\text{-}C_{12}\text{Alkenyl}$, $C_3\text{-}C_{12}\text{Cycloalkenyl}$ oder für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_7 substituiertes $C_6\text{-}C_{10}\text{Aryl}$, $C_1\text{-}C_9\text{Heteraryl}$, $C_7\text{-}C_{12}\text{Aralkyl}$ oder $C_2\text{-}C_{12}\text{Heteroaralkyl}$ steht;

10 wobei R_1 und R_2 , R_2 und R_3 , R_3 und R_4 oder R_1 und R_4 durch ein Bindeglied, oder zwei von R_1 , R_2 , R_3 und R_4 je mit einem der zwei anderen R_1 , R_2 , R_3 und R_4 je zu zweit durch ein Bindeglied verbunden sein können, und jedes Bindeglied eine Direktbindung oder eine Brücke O, S oder $N(R_8)$ ist; oder

15 R_1 bildet mit R_5 von G_1 und/oder R_3 bildet mit R_5 von G_2 einen unsubstituierten oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_7 substituierten, gesättigten, ein- oder mehrfach ungesättigten oder aromatischen 5- oder 6-gliedrigen Ring, welches gegebenenfalls 1, 2 oder 3 identische oder unterschiedliche Heteroatome $-O-$, $-S-$, $-N=$ oder $-N(R_8)-$ enthalten kann; und/oder

20 R_2 bildet mit R_5 von G_1 und/oder R_4 bildet mit R_5 von G_2 einen unsubstituierten oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_6 substituierten, gesättigten oder ein- oder mehrfach ungesättigten 5- oder 6-gliedrigen Ring, welches gegebenenfalls 1, 2 oder 3 identische oder unterschiedliche Heteroatome $-O-$, $-S-$, $-N=$ oder $-N(R_8)-$ enthalten kann;

25 R_6 für Halogen, Hydroxy, $O\text{-}R_{11}$, $O\text{-}CO\text{-}R_{11}$, Oxo, $S\text{-}R_{11}$, Thioxo, NH_2 , $NH\text{-}R_{11}$, $NR_{11}R_{12}$, NH_3^+ , $NH_2R_{11}^+$, $NHR_{11}R_{12}^+$, $NR_{11}R_{12}R_{13}^+$, $NR_{11}\text{-}CO\text{-}R_{13}$, $NR_{11}COOR_{13}$, Cyano, Formyl, $COO\text{-}R_{11}$, Carboxy, Carbamoyl, $CONH\text{-}R_{11}$, $CONR_{11}R_{12}$, Ureido, $NH\text{-}CO\text{-}NHR_{13}$, $NR_{11}\text{-}CO\text{-}NHR_{13}$, Phosphato, $P(=O)R_{11}R_{13}$, $POR_{11}OR_{13}$, $OPR_{11}R_{13}$,

OPR₁₁OR₁₃, P(=O)R₁₁OR₁₃, P(=O)OR₁₁OR₁₃, OP(=O)R₁₁OR₁₃, OP(=O)OR₁₁OR₁₃, OPO₃R₁₁, SO₂R₁₁, Sulfato, Sulfo, R₁₄, N=N-R₁₄ oder unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen substituiertes C₁-C₈Alkoxy oder C₃-C₈Cycloalkoxy steht;

- 5 R₇, gegebenenfalls unabhängig von anderen R₇, für R₁₅, Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyano, Hydroxy, S-R₈, O-R₈, O-CO-R₈, OCOOR₈, NH₂, NH-R₈, NR₈R₉, NHCOR₈, NR₈COR₁₀, NHCOOR₈, NR₈COOR₁₀, Ureido, NR₈-CO-NHR₁₀, NH₃⁺, NH₂R₈⁺, NHR₈R₉⁺, NR₈R₉R₁₀⁺, N=N-R₁₅, N=CR₈R₉, N=CR₁₆R₁₇, C(R₁₈)=NR₈, C(R₁₈)=NR₁₆, C(R₁₈)=CR₁₆R₁₇, CHO, CHOR₈OR₁₀, COR₉, CR₉OR₈OR₁₀, CONH₂,
- 10 CONHR₈, CONR₈R₉, SO₂R₈, SO₃R₈, SO₂NH₂, SO₂NHR₈, SO₂NR₈R₉, COOH, COOR₈, B(OH)₂, B(OH)(OR₈), B(OR₈)OR₁₀, Phosphato, P(=O)R₈R₁₀, POR₈OR₁₀, P(=O)R₈OR₁₀, P(=O)OR₈OR₁₀, OPR₈R₁₀, OPR₈OR₁₀, OP(=O)R₈OR₁₀, OP(=O)OR₈OR₁₀, OPO₃R₈, Sulfato, Sulfo oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R₆
- 15 substituiertes C₁-C₅Alkyl, C₃-C₆Cycloalkyl, C₁-C₅Alkylthio, C₃-C₆Cycloalkylthio, C₁-C₅Alkoxy oder C₃-C₆Cycloalkoxy steht;

R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander für R₁₅, R₁₉-[O-C₁-C₄alkylen]_m, R₁₉-[NH-C₁-C₄alkylen]_m, oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Hydroxy,

- 20 C₁-C₅Alkoxy oder C₃-C₆Cycloalkoxy substituiertes C₁-C₈Alkyl, C₃-C₈Cycloalkyl, C₂-C₈Alkenyl oder C₃-C₈Cycloalkenyl stehen; oder

R₈ und R₉ zusammen mit dem gemeinsam N für unsubstituiertes oder mit C₁-C₄Alkyl einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder Morpholin stehen; oder

- 25 R₈ und R₁₀ zusammen für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Hydroxy, C₁-C₅Alkoxy oder C₃-C₆Cycloalkoxy substituiertes C₂-C₈Alkylen, C₃-C₈Cycloalkylen, C₂-C₈Alkenylen oder C₃-C₈Cycloalkenylen stehen;

R_{11} , R_{12} und R_{13} unabhängig voneinander für C_1 - C_8 Alkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl, C_2 - C_8 Alkenyl, C_3 - C_8 Cycloalkenyl, R_{19} -[O- C_1 - C_4 alkylen]_m, R_{19} -[NH- C_1 - C_4 alkylen]_m, C_6 - C_{10} Aryl, C_4 - C_9 Heteroaryl, C_7 - C_{10} Aralkyl oder C_5 - C_9 Heteroaralkyl stehen; oder

R_{11} und R_{12} zusammen mit dem gemeinsam N für unsubstituiertes oder mit

5 C_1 - C_4 Alkyl einfach bis vierfach substituiertes Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin oder Morpholin stehen;

R_{14} für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_7 substituiertes C_6 - C_{12} Aryl, C_4 - C_{12} Heteroaryl, C_7 - C_{12} Aralkyl oder C_5 - C_{12} Heteroaralkyl steht;

10 R_{15} für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_{20} substituiertes Phenyl, C_4 - C_5 Heteroaryl, C_7 - C_8 Aralkyl oder C_5 - C_7 Heteroaralkyl steht;

R_{16} und R_{17} unabhängig voneinander für $NR_{11}R_{12}$, CN, CONH₂, CONHR₈, CONR₈R₉ oder COOR₉ stehen;

15 R_{18} für R_{15} , Wasserstoff, Cyano, Hydroxy, C_1 - C_{12} Alkoxy, C_3 - C_{12} Cycloalkoxy, C_1 - C_{12} Alkylthio, C_3 - C_{12} Cycloalkylthio, Amino, NHR_{13} , $NR_{11}R_{12}$, Halogen, Nitro, Formyl, COO- R_{11} , Carboxy, Carbamoyl, CONH- R_{11} , CONR₁₁R₁₂ oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Hydroxy, C_1 - C_5 Alkoxy oder C_3 - C_6 Cycloalkoxy

20 substituiertes C_1 - C_8 Alkyl, C_3 - C_8 Cycloalkyl, C_2 - C_8 Alkenyl oder C_3 - C_8 Cycloalkenyl steht; oder

R_8 und R_{18} zusammen für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Hydroxy, C_1 - C_5 Alkoxy oder C_3 - C_6 Cycloalkoxy substituiertes C_2 - C_8 Alkylen, C_3 - C_8 Cycloalkylen,

25 C_2 - C_8 Alkenylen oder C_3 - C_8 Cycloalkenylen stehen;

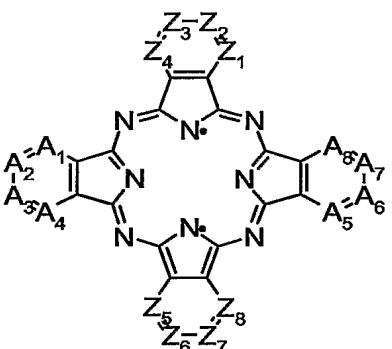
R_{19} für Wasserstoff, C_1 - C_4 Alkyl oder C_1 - C_3 Alkylcarbonyl;

R_{20} für Nitro, SO_2NHR_{11} , $SO_2NR_{11}R_{12}$ oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten Halogen, Hydroxy, C_1-C_5 Alkoxy oder C_3-C_6 Cycloalkoxy substituiertes C_1-C_8 Alkyl, C_3-C_8 Cycloalkyl, C_1-C_8 Alkylthio, C_3-C_8 Cycloalkylthio, C_1-C_8 Alkoxy oder C_3-C_8 Cycloalkoxy; und

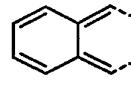
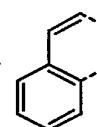
5 m für eine Zahl von 1 bis 4 steht.

2. Optisches Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1, worin G_1 und G_2 unabhängig voneinander je für $C(R_5)$ stehen;

M_1 ein Lanthanid oder Übergangsmetall der Gruppen 4 bis 7 ist, besonders bevorzugt Ti, Zr oder Hf, insbesondere Zr und ganz speziell Hf ;

10 \textcircled{P} ein Phthalocyanino-diradikal der Formel  darstellt,

worin A_1 bis A_8 und Z_1 bis Z_8 alle unabhängig voneinander N oder CR_{24} , und jedes R_{24} unabhängig von den anderen R_{24} gleich H oder R_7 sind; oder zwei benachbarte R_{24} zusammen unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_7 substituiertes 1,4-Buta-1,3-

15 dienylen,  oder  worin gegebenenfalls 1 oder 2 C durch N ersetzt sein können, bedeuten; sowie

Q_1 und Q_2 für O;

R_3 und R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Hydroxy, $S-R_8$, $O-R_8$, NH_2 , $NH-R_8$, NR_8R_9 ; unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls

identischen oder unterschiedlichen Resten R_6 substituiertes C₁-C₈Alkyl, C₃-C₈Cycloalkyl, C₂-C₈Alkenyl oder C₃-C₈Cycloalkenyl; oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_7 substituiertes C₆-C₁₀Aryl oder C₁-C₉Heteroaryl;

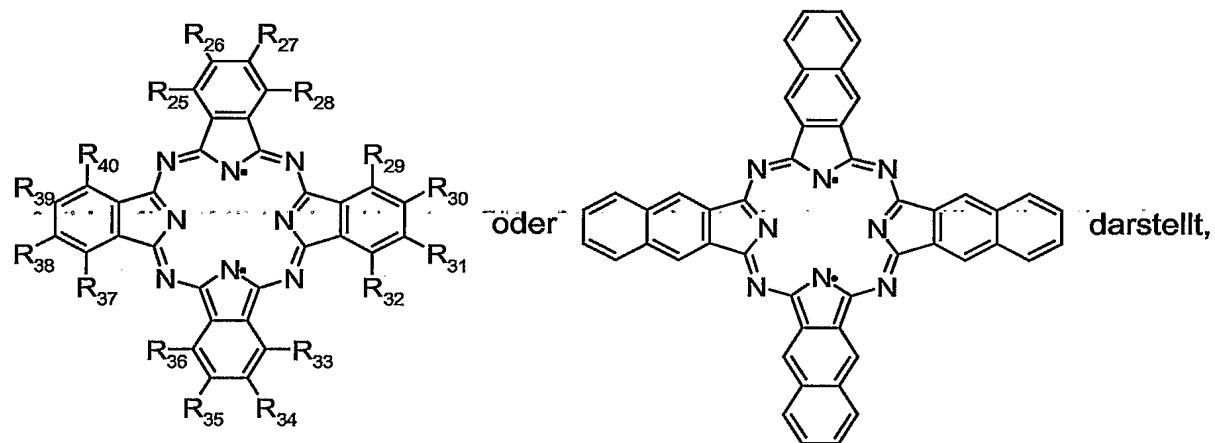
5 R_5 für Wasserstoff steht oder einen 5- oder 6-gliedrigen Ring mit R_1 oder R_2 bildet; R_6 für Halogen, Hydroxy, $O-R_{11}$, $O-CO-R_{11}$, Oxo, NH_2 , $NH-R_{11}$, $NR_{11}R_{12}$ oder unsubstituiertes oder einfach oder mehrfach mit Halogen substituiertes C_1-C_4 Alkoxy; und

10 R_7 für Halogen, Nitro, Cyano, Thiocyanato, $S-R_8$, $O-R_8$, NH_2 , $NH-R_8$, NR_8R_9 , $NHCOR_8$, $N=CR_8R_9$, $N=CR_{16}R_{17}$, CHO, $CHOR_8OR_{10}$, COR_9 , $CONR_8R_9$, SO_2R_8 , $COOR_8$, oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R_6 substituiertes C_1-C_5 Alkyl oder C_1-C_5 Alkoxy stehen.

15 3. Optisches Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1 oder 2, worin G_1 und G_2 unabhängig voneinander je für $C(R_5)$ stehen;

M_1 Ti, Zr oder Hf, ganz besonders bevorzugt Zr und insbesondere Hf;

(P) ein Phthalocyanino-diradikal der Formel



worin R_{25} bis R_{40} alle unabhängig voneinander H, Halogen, O- R_8 , S- R_8 , O-CO- R_8 ,

NH-R₈, NR₈R₉, CH₂OR₁₁, CH₂NR₁₁R₁₂, C(R₁₈)=CR₁₆R₁₇, CHO, CHOR₈OR₁₀, C(R₁₈)=NR₈, COR₉, CR₉OR₈OR₁₀, CN, COOH, COOR₈, CONH₂, CONHR₈, CONR₈R₉, SO₂R₈, SO₂NH₂, SO₂NHR₈, SO₂NR₈R₉, SO₃R₈, SiR₈R₉R₁₀, POR₈OR₁₀, P(=O)R₈R₁₀, P(=O)R₈OR₁₀, P(=O)OR₈OR₁₀, P(=O)(NH₂)₂, P(=O)(NHR₈)₂,

5 P(=O)(NR₈R₉)₂, OPR₈R₁₀, OPR₈OR₁₀, OP(=O)R₈OR₁₀, OP(=O)OR₈OR₁₀ oder OPO₃R₈, ganz besonders bevorzugt H, Halogen, O-R₈, O-CO-R₈, NH-R₈, NR₈R₉, CH₂OR₁₁ oder CH₂NR₁₁R₁₂ bedeuten; sowie

Q₁ und Q₂ für O;

R₁ und R₂ unabhängig voneinander für unsubstituiertes oder mit einem oder

10 mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R₆ substituiertes C₁-C₅Alkyl oder C₂-C₅Alkenyl, oder für unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R₇ substituiertes Phenyl oder C₂-C₅Heteroaryl;

R₃ und R₄ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Hydroxy, S-R₈, O-R₈, NH₂,

15 NH-R₈, NR₈R₉, unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R₆ substituiertes C₁-C₅Alkyl oder C₂-C₅Alkenyl, oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R₇ substituiertes Phenyl;

R₅ für Wasserstoff steht oder einen 5- oder 6-gliedrigen Ring mit R₁ oder R₂ bildet;

20 R₆ für Halogen, Hydroxy, O-R₁₁, Oxo, NH₂, NH-R₁₁ oder NR₁₁R₁₂; und

R₇ für Halogen, Nitro, Cyano, O-R₈, NH-R₈, NR₈R₉, CHO, CHOR₈OR₁₀, COR₉, CONR₈R₉, SO₂R₈, COOR₈, oder unsubstituiertes oder mit einem oder mehreren, gegebenenfalls identischen oder unterschiedlichen Resten R₆ substituiertes C₁-C₅Alkyl oder C₁-C₅Alkoxy stehen.

25 4. Optisches Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1, 2 oder 3, worin die Verbindung der Formel (I) verzweigtes C₃-C₁₂Alkyl oder verzweigtes C₃-C₁₂Alkenyl

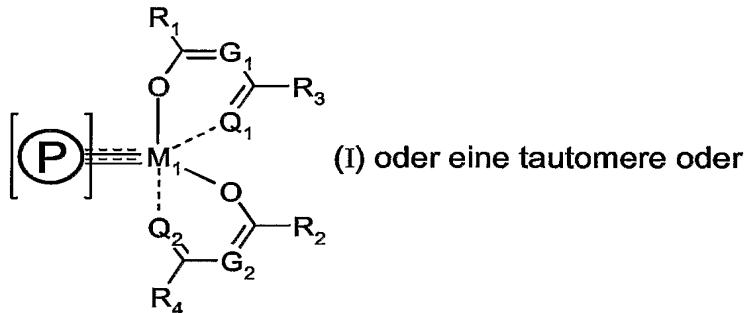
enthält.

5. Optisches Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1, 2, 3 oder 4, worin die Aufzeichnungsschicht im wesentlichen amorph ist.
6. Optisches Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, enthaltend 5 zusätzlich eine Deckschicht, wobei Substrat, Reflektorschicht, Aufzeichnungsschicht und Deckschicht in dieser Reihenfolge angeordnet sind.
7. Optisches Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, welches zusätzlich zur Verbindung der Formel (I) ein metallfreies Chromophor enthält.
8. Optisches Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1, 2, 3, 4, 5, 6 oder 7, worin 10 die Verbindung der Formel (I) gemäss Anspruch 1 im wesentlichen amorph ist.
9. Verfahren zur Herstellung eines optischen Aufzeichnungsmediums gemäss Anspruch 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8, worin eine Lösung einer Verbindung der Formel (I) gemäss Anspruch 1 auf ein gerilltes Substrat aufgeschleudert wird.
10. Verfahren zur Aufzeichnung oder Wiedergabe von Daten, dadurch 15 gekennzeichnet; dass die Daten auf einem optischen Aufzeichnungsmedium gemäss Anspruch 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8, bei einer Wellenlänge von 350 bis 500 nm aufgezeichnet oder wiedergegeben werden.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein optisches Aufzeichnungsmedium, enthaltend ein Substrat, eine Aufzeichnungsschicht und gegebenenfalls eine oder mehrere reflektierende Schichten, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufzeichnungsschicht eine

5 Verbindung der Formel



mesomere Form davon enthält, worin

G_1 und G_2 unabhängig voneinander für $C(R_5)$ oder N stehen;

M_1 ein Lanthanid oder Übergangsmetall der Gruppen 4 bis 10 ist;

(P) ein Phthalocyanino-diradikal darstellt; und R_1 bis R_5 Substituenten darstellen,

10 deren Bedeutung der Beschreibung und den Ansprüchen zu entnehmen ist.

Aufnahme- und Wiedergabe erfolgen insbesondere bei einer Wellenlänge von 350 bis 500 nm, beispielsweise mit einem blauen Laser. Die Aufnahme- und Wiedergabequalität ist ausgezeichnet und erlaubt hohe Speicherdichte.

